

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-277927

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

| | | |
|--------------------------|-------|---------------------|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
| B 4 1 N 1/14 | | B 4 1 N 1/14 |
| B 4 1 C 1/055 | 5 0 1 | B 4 1 C 1/055 5 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平10-81290

(22)出願日 平成10年(1998)3月27日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 秋山 健夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 児島 康生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 黒木 孝彰

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷版原版、それを用いた印刷版の製版方法及び該印刷版を用いた印刷方法

(57)【要約】

【課題】 赤外線レーザーで露光が可能で、露光可視画性を有し、かつ画像の鮮明性に優れ、液体による現像なしに平版印刷版が得られる印刷版原版、該印刷版原版を用いた印刷版の製版方法、及び該印刷版を用いた印刷方法を提供する。

【解決手段】 ①耐水性支持体上に下記 (A) 及び

(B) を含有する記録層を有する印刷版原版。

(A) 600nm以上の波長領域に吸収を持つ光熱変換剤。

(B) 光又は熱で酸、塩基又はラジカルを発生する化合物と、発生した酸、塩基又はラジカルと相互作用して変色する化合物。②上記①において、(A)の吸収スペクトルのメインピークが600nm以上の波長領域に存在し、(A)の吸収スペクトルの谷の少なくとも一つが350～750nmの間に存在し、かつ上記谷と上記メインピークの吸光度の比が2以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐水性支持体上に下記 (A) 及び (B) を含有する記録層を有することを特徴とする印刷版原版。

(A) 600 nm 以上の波長領域に吸収を持つ光熱変換剤。

(B) 光又は熱で酸、塩基及びラジカルから選ばれる少なくとも一つを発生する化合物と、発生した酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物。

【請求項 2】 請求項 1 において、① (A) の吸収スペクトルのメインピークが 600 nm 以上の波長領域に存在し、② (A) の吸収スペクトルの谷の少なくとも一つが 350～750 nm の間に存在し、かつ上記谷と上記①のメインピークの吸光度の比が 2 以上であることを特徴とする印刷版原版。

【請求項 3】 耐水性支持体上に記録層を有する印刷版原版であって、該耐水性支持体及び／又は記録層中に下記 (C) 及び (D) を含有することを特徴とする印刷版原版。

(C) 800 nm 以上の波長領域に吸収を持ち、かつ 750 nm 以下の領域にも吸収を有する光熱変換剤。

(D) 上記 (C) が吸収する光を照射した際に、上記 (C) を変色させる機能を持つ化合物。

【請求項 4】 請求項 1～3 記載の印刷版原版を 750 nm 以上の光で露光することを特徴とする印刷版の製版方法。

【請求項 5】 請求項 2 記載の印刷版原版を請求項 1 記載の光熱変換剤の吸収のメインピーク近傍の波長を持つ光で像様に露光することを特徴とする印刷版の製版方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 記載の製版方法で作製した印刷版を事前の液体処理なしに印刷機に取り付けて湿し水とインキを供給して印刷することを特徴とする印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、赤外線レーザーで画像露光でき、かつ明室で取り扱うことができ、露光可視画性を有し、画像露光後に液体现像することなしに平版印刷刷版が得られる印刷用原版、該印刷用原版を用いて印刷版を製版する方法及び該印刷版を用いた印刷方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、平版印刷版の製版には、版下原稿からスキャナー分解、カメラ撮影等によりポジ又はネガの網点・線画画像を形成した原画フィルムを作製し、感光性平版印刷版に真空密着露光して画像を焼き付け、現像処理工程を経て刷版とする方法が広く普及してきた。

【0003】 一方、近年、コンピュータの普及につれ

て、版材構成とともに種々の平版印刷版の製版方法が提案されている。すなわち、該原画フィルムを介することなく電子組版機や DTP (デスクトップパブリッシュメント) 機などで編集、作製された電子的な版下原稿データ (印刷画像情報) を、レーザーなどを用いて直接原版に印字し製版する CTP (コンピュータ・ツウ・プレート) 型の印刷版原版及び製版システムが多数提案されている。

【0004】 該 CTP 型の印刷版原版としては、感光型、感熱型、感電気エネルギー型などが挙げられる。特に近年、赤外線レーザーを光源として用いた感熱又は感光型 CTP システムが大きなウエイトを占めるようになってきた。例えば、米国特許第 5,340,699 号明細書には、酸発生剤と酸架橋剤、バインダー樹脂と赤外線吸収剤を組み合わせた赤外線レーザー用ネガ型印刷版原版が記載されている。しかしながら、このような印刷版原版は、現像液の廃液処理に関して PS 版と同様の問題を有している。

【0005】 近年、環境的、コスト的な面から、現像処理を必要としない現像処理を必要としない CTP システムが望まれていた。そして、この要望に対する技術として、例えば、特開昭 63-64747 号公報、特開平 1-113290 号公報、特開昭 58-199153 号公報、特開昭 59-174394 号公報、特開昭 59-174395 号公報などに、支持体上に設けられた感熱層に分散させた熱溶融樹脂及び熱可塑性樹脂を熱印字により溶融し、過熱部分を親水性から疎水性に変化させる印刷版原版が提案されている。しかしながら、これらは、サーマルヘッドを用いた書き込みのため、解像度が低く、また近年の赤外線レーザーによる露光では画像形成できなかった。

【0006】 一方、現像処理を必要としない CTP 型印刷版原版では、露光部と未露光部とが明瞭に区別できることが必要となる。しかしながら、今までにこの要求を満足するようなものは知られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、赤外線レーザーで画像露光が可能であり、露光可視画性を有し、かつ解像度が優れた平版印刷用刷版が得られる印刷版原版、該印刷版原版を用いて刷版を作製する方法、及び該刷版を用いた印刷方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の課題を解決する本発明の構成は下記 (1)～(6) である。

【0009】 (1) 耐水性支持体上に下記 (A) 及び (B) を含有する記録層を有することを特徴とする印刷版原版。

【0010】 (A) 600 nm 以上の波長領域に吸収を持つ光熱変換剤。

【0011】(B) 光又は熱で酸、塩基及びラジカルから選ばれる少なくとも一つを発生する化合物と、発生した酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物。

【0012】(2) 上記(1)において、①(A)の吸収スペクトルのメインピークが600nm以上の波長領域に存在し、②(A)の吸収スペクトルの谷の少なくとも一つが350~750nmの間に存在し、かつ上記①と上記②のメインピークの吸光度の比が2以上であることを特徴とする印刷版原版。

【0013】(3) 耐水性支持体上に記録層を有する印刷版原版であって、該耐水性支持体及び／又は記録層中に下記(C)及び(D)を含有することを特徴とする印刷版原版。

【0014】(C) 800nm以上の波長領域に吸収を持ち、かつ750nm以下の領域にも吸収を有する光熱変換剤。

【0015】(D) 上記(C)が吸収する光を照射した際に、上記(C)を変色させる機能を持つ化合物。

【0016】(4) 上記(1)~(3)に記載の印刷版原版を750nm以上の光で露光することを特徴とする印刷版の製版方法。

【0017】(5) 上記(2)に記載の印刷版原版を上記(1)に記載の光熱変換剤の吸収のメインピーク近傍の波長を持つ光で像様に露光することを特徴とする印刷版の製版方法。

【0018】(6) 上記(4)又は(5)記載の製版方法で製造した印刷版を事前の液体処理なしに印刷機に取り付けて湿し水とインキを供給して印刷することを特徴とする印刷方法。

【0019】以下、本発明について詳述する。

【0020】請求項1~3に係る発明における記録層は、光及び／又は熱により少なくとも表面の親水性が親油性に変化するか、又は親油性が親水性に変化する性質を有する層である。このような機能を実現するための機構には特に制限はないが、例えば、次のような記録層が挙げられる。

【0021】特開平7-186562号公報に記載の加熱下及び／又は酸の作用下で反応し親水性基を形成する疎水性側基を有するポリマーと、光熱変換材料、光照射

により酸を生ずる、あるいは光熱変換材料と熱的酸発生材料をもつ記録層、米国特許第4,081,572号明細書に記載のカルボキシル基を含む特定構造の親水性ポリマーを記録層に用い、熱により選択的に疎水性に変化させる方法に用いる記録層、特開昭62-164049号公報に記載されているように、支持体上にブロックドイソシアネートと、イソシアネートと反応することができる活性水素を有する親水性ポリマーとを含有する記録層を設け、かつ、支持体及び記録層の少なくとも一方に光熱変換物質を含有させた平版印刷版の記録層、特開昭51-94301号公報に記載されているように、基材シート上に尿素又はメラミンとホルムアルデヒドの初期縮合物よりなる親水性層を設け、この親水性層を熱により選択的に硬化させ疎水性に変化させる方法に用いる該親水性層等。また、熱により選択的にこのワックス粒子を熔融させて疎水性とするような機能を有する記録層も用いることができる。

【0022】請求項1又は2に係る発明に用いられる光熱変換剤について説明する。

【0023】請求項1に係る発明には、600nm以上の波長領域に吸収を持つ光熱変換剤を用いる。600nm以上の波長領域に吸収を持つことにより赤外線レーザーによる画像露光により良好な露光可視画性が得られる。

【0024】上記光吸収特性を有する光熱変換剤としては、各種顔料、色素等を用いることができる。色素としては、例えば、朝倉書店発行(社)色材協会編集「色材工学ハンドブック」、あるいは、(株)化学工業社、別冊化学工業30-20「高機能性色素とその応用」51~65頁に記載されている公知の色素が用いられる。これらの色素は市販されており、上記文献に記載されている色素の中から、請求項1又は2に係る発明の各条件に当てはまるものを選んで使用することが可能である。請求項1又は2に係る発明において、上記文献に記載された色素のうち、シアニン系の色素が好ましい。

【0025】請求項1に係る発明に使用することができる光熱変換剤である色素の具体例及びそのメインピーク(λ_{max})を次に挙げる。

【0026】

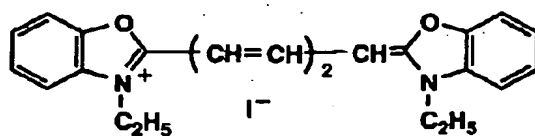
【化1】

5

6

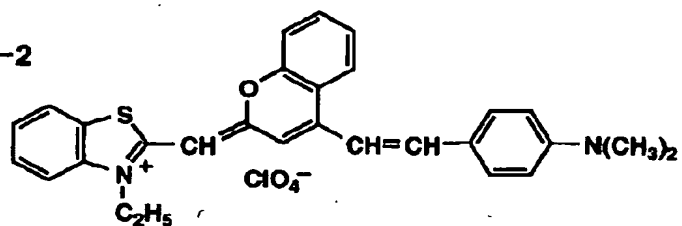
D-1

メインピーク(nm)



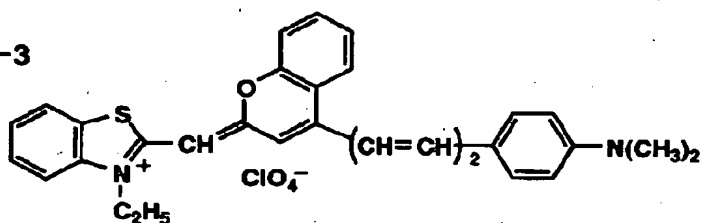
580

D-2



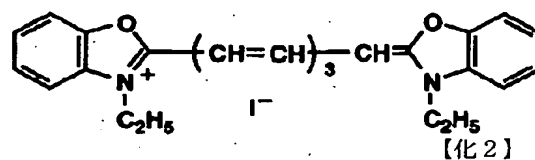
597

D-3



608

D-4

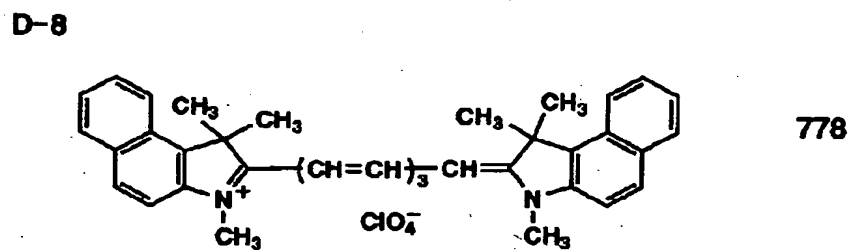
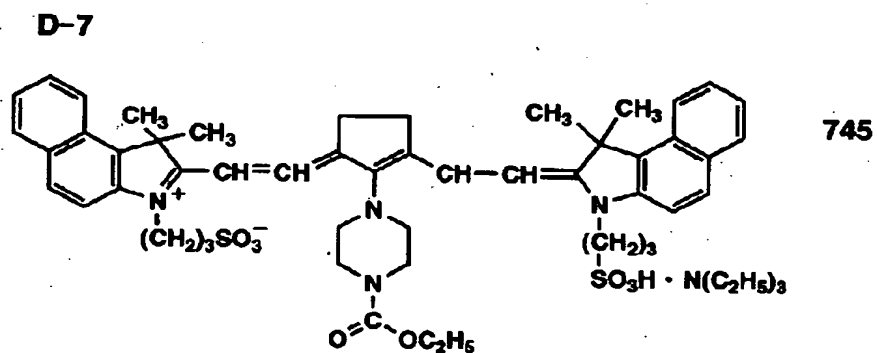
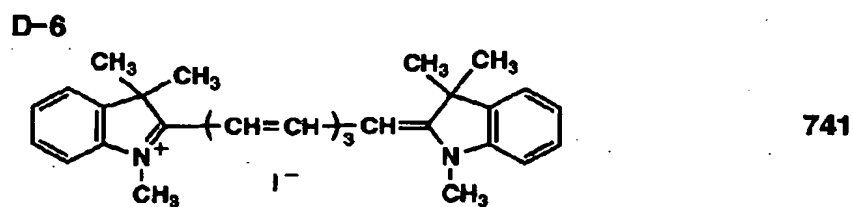
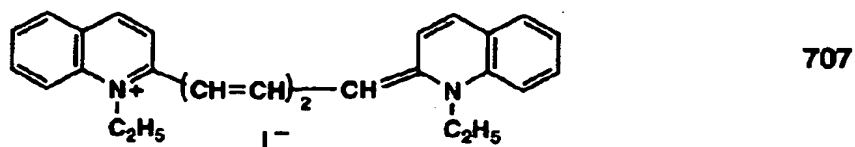


682

[化2]

【0027】

7
D-5
8
メインピーク(nm)

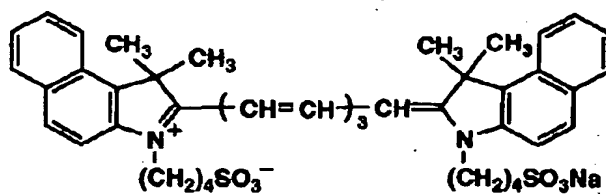


9

10

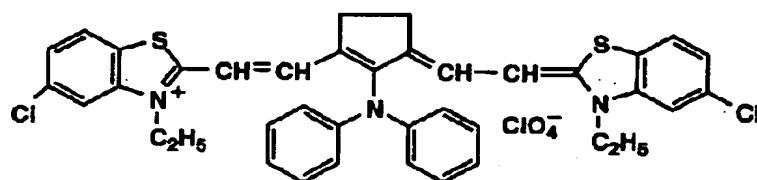
D-9

メインピーク(nm)



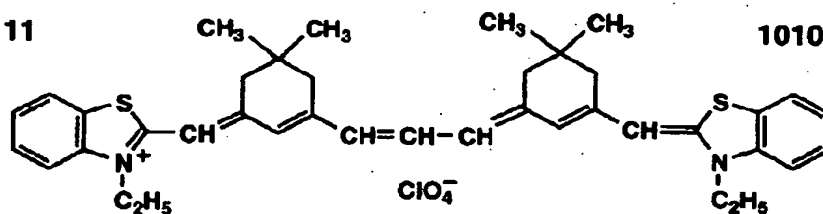
795

D-10



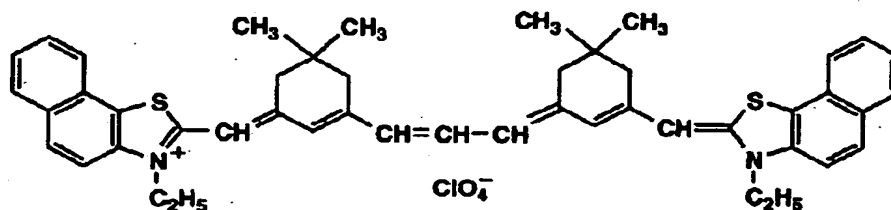
825

D-11



1010

D-12

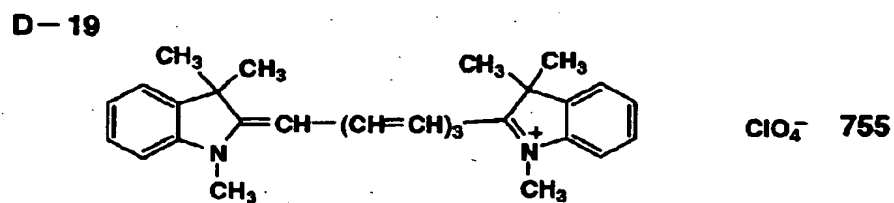
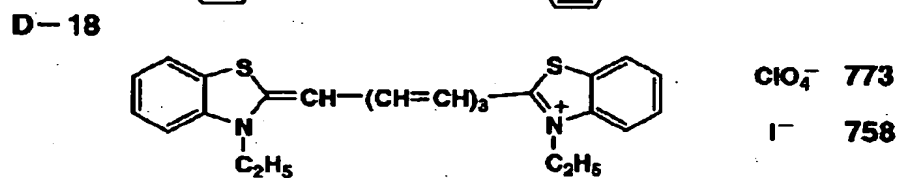
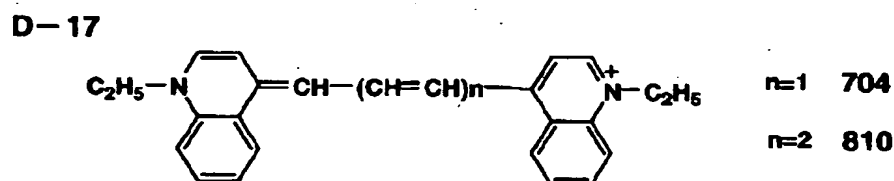
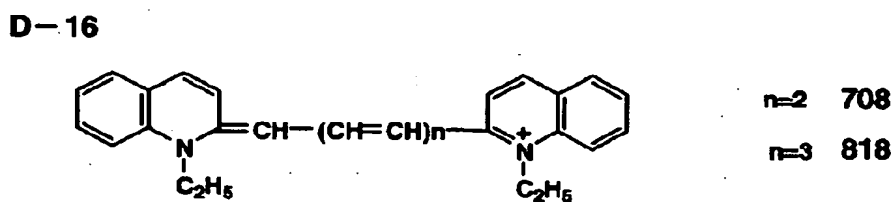
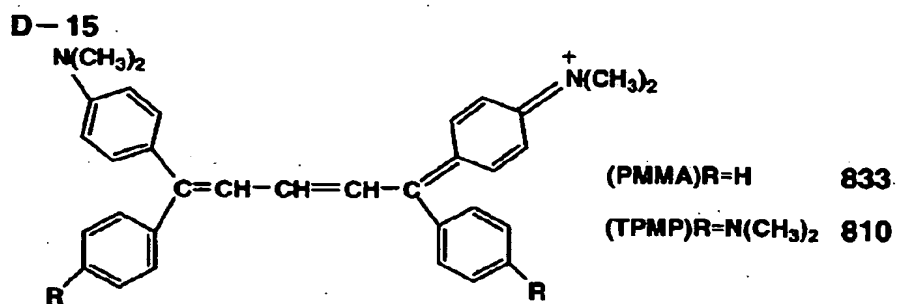
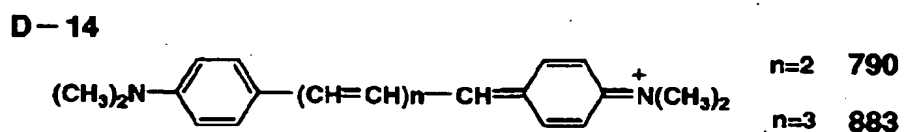
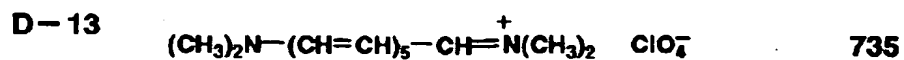


1050

【0029】

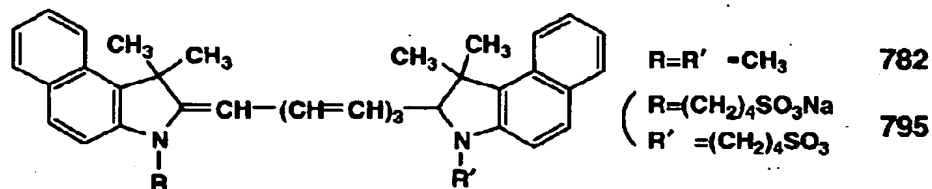
【化4】

メインピーク(nm)

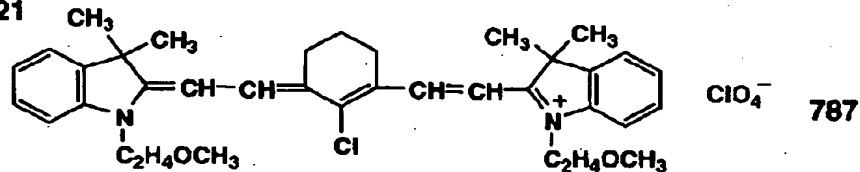


メインピーク(nm)

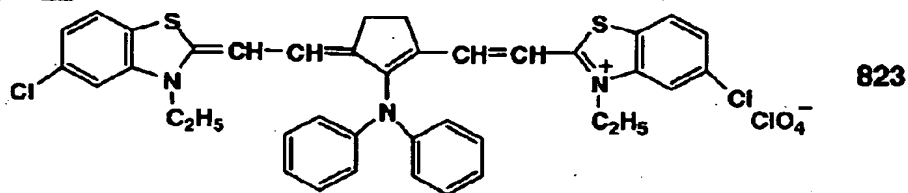
D-20



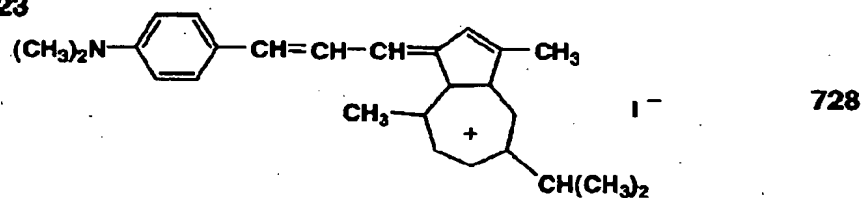
D-21



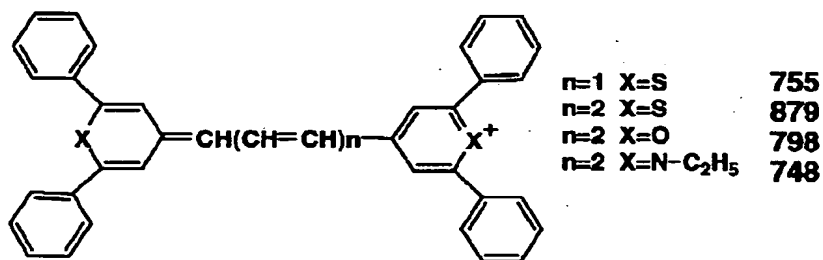
D-22



D-23

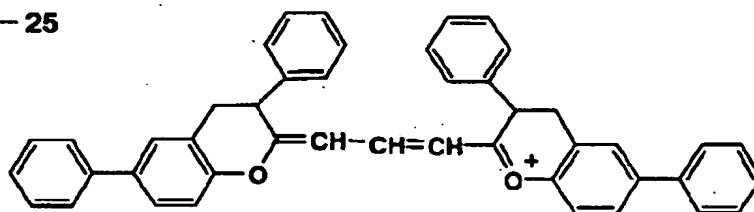


D-24



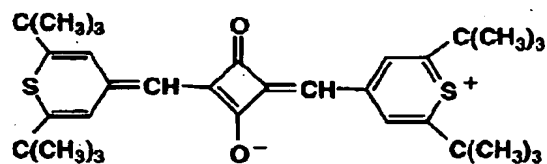
メインピーク(nm)

D-25



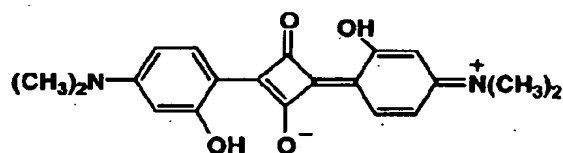
749

D-26



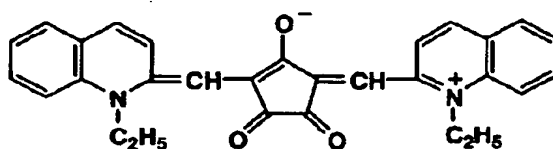
800

D-27



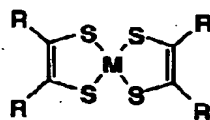
700

D-28



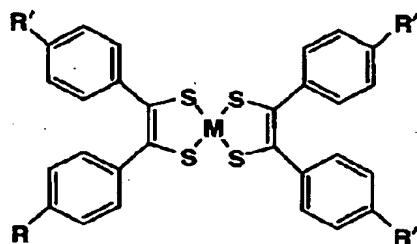
845

D-29

M=Ni R=C₃H₇

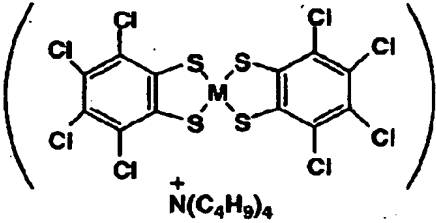
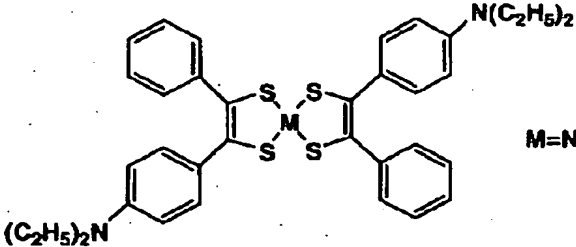
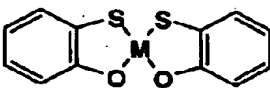
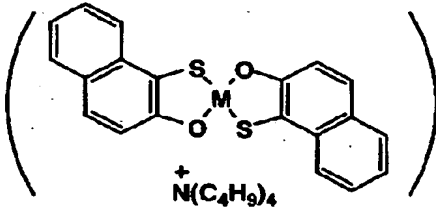
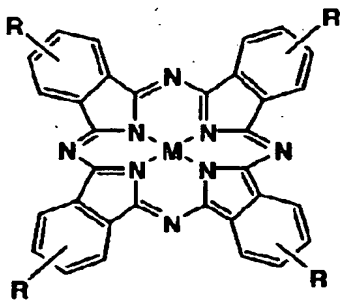

780

D-30



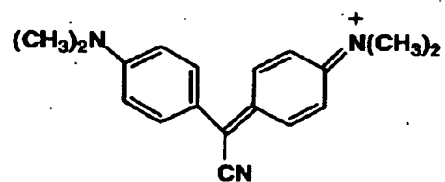
M=Ni R' =H 866
M=Ni R' =OCH₃ 925
M=Pt R' =H 802

メインピーク(nm)

| | | | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| D-31 |  | M=Ni | 885 |
| D-32 |  | M=Ni | |
| D-33 |  | M=Ni M=Co | 984 1780 |
| D-34 |  | M=Ni M=Co M=Pt | 1110 1150 1200 |
| D-35 |  | <div>R=H R=H R=H R=C(CH₃)₃ R= </div> <div>M=H M=Pb M=Ti M=H M=Pb</div> | 703 780 720 702 725 |
| D-36 | Znナフトロシアニン ナフトロシアニン モノフロロ置換体 | | 760 730 |

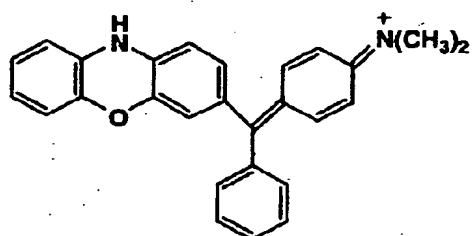
メインピーク(nm)

D-37



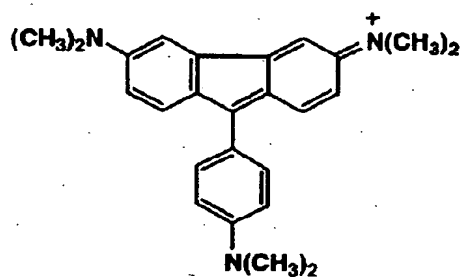
716

D-38



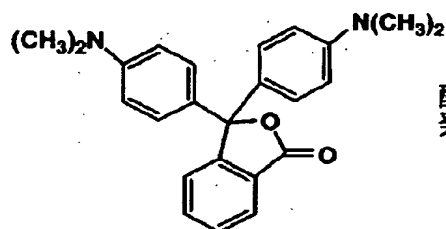
715

D-39

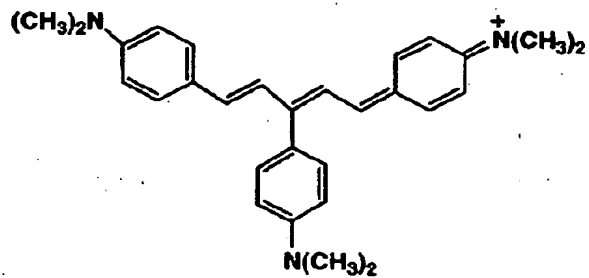


850

D-40

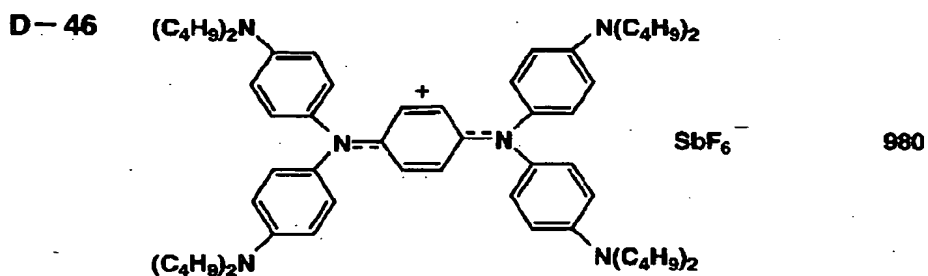
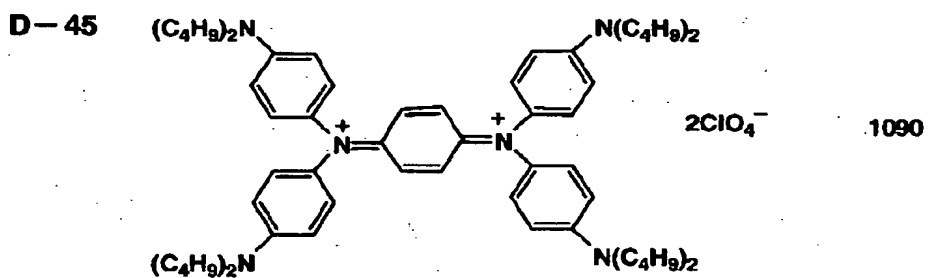
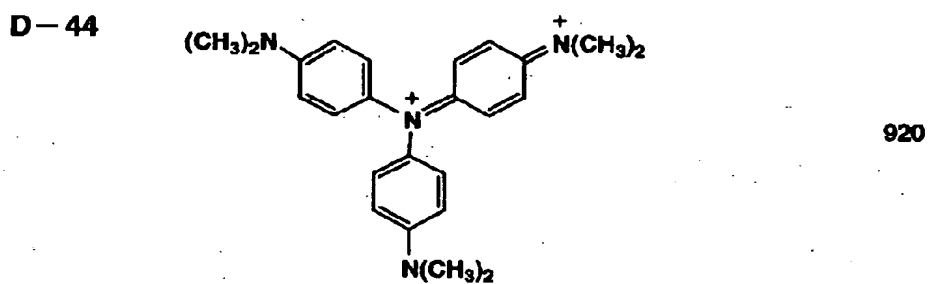
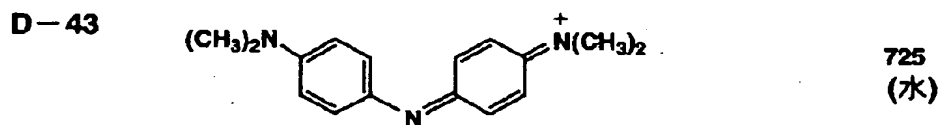
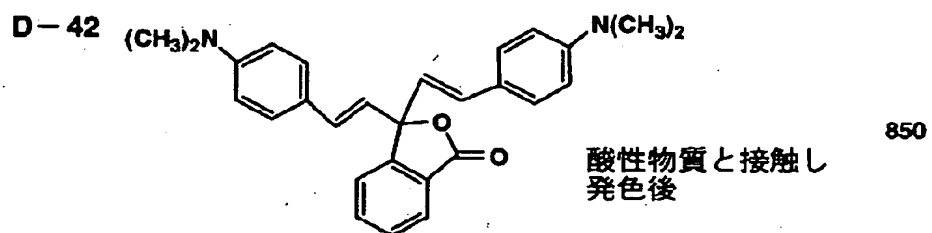
酸性物質と接触し
発色

D-41



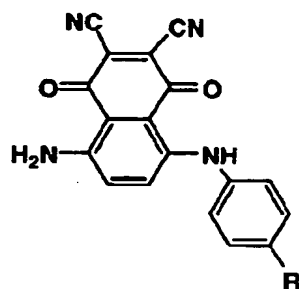
770

メインピーク(nm)



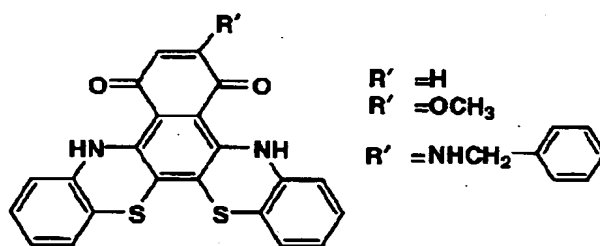
メインピーク(nm)

D-47



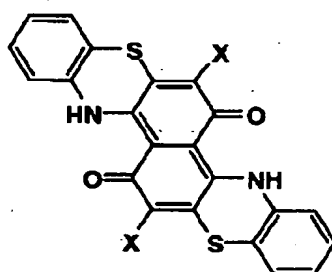
| | |
|----------------------------------|-----|
| R=H | 768 |
| R=OC ₂ H ₅ | 774 |

D-48



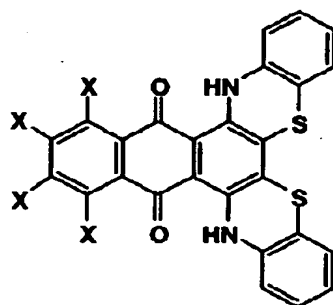
| | |
|------------------------------------------------------|-----|
| R' =H | 725 |
| R' =OCH ₃ | 732 |
| R' =NHCH ₂ -C ₆ H ₅ | 735 |

D-49



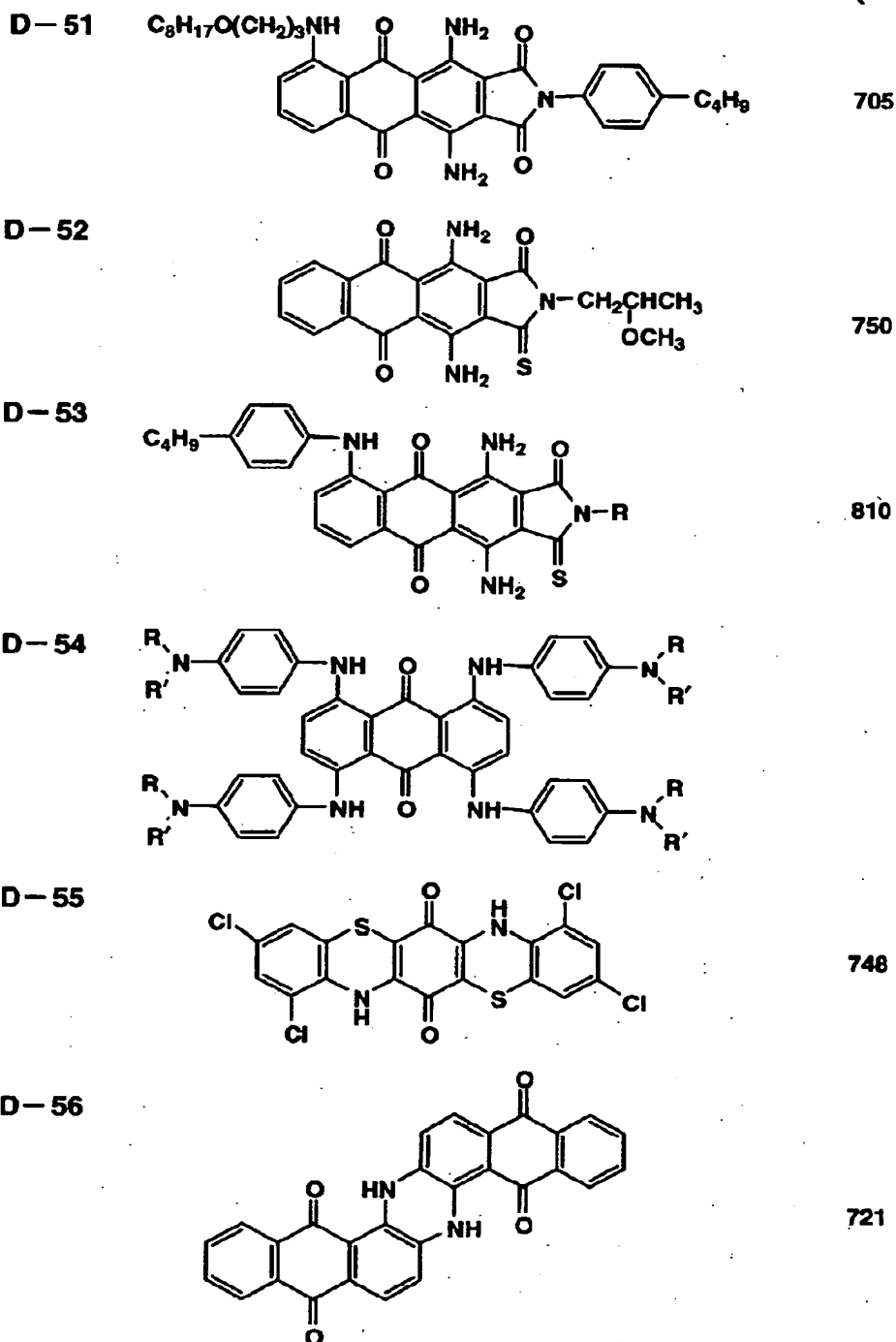
| | |
|------|-----|
| X=H | 750 |
| X=Br | 785 |

D-50



| | |
|-----|-----|
| X=H | 712 |
| X=F | 770 |

メインピーク(nm)



【0037】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明に用いられる光熱変換剤のうち、吸収スペクトルのメインピークが600nm以上の波長領域に存在し、かつ、その吸収スペクトルの谷の少なくとも一つが350～750nmの間に存在し、かつ該谷と上記①のメインピークの吸光度の比が2以上である光熱変換剤である。ここで、吸収スペクトルの谷が複数存在する場合は、該複数の谷の少なくとも1つにおいて吸光度の比が2以上であればよい。

【0038】光熱変換剤のメインピークが600nm以上の波長領域に存在することにより、赤外線レーザーによる画像露光により良好な露光可視画性が得られ、また、光熱変換剤の吸収スペクトルの谷の少なくとも一つが350～750nmの間に存在し、かつ該谷と光熱変換剤のメインピークの吸光度の比が2以上であることによって、露光部を発色させることにより非露光部の濃度差を確保でき、鮮明な露光可視画性が得られる。

50 【0039】請求項2に係る発明に用いられる光熱変換

剤の具体例として、請求項 1 に用いられる色素のうちから条件に合致するものを選択すればよい。具体例としては、市販品の Kayasorb CY-40 及び同 CY-47 (いずれも日本化薬 (株) 製) が挙げられる。これらの吸収スペクトルを図 1 及び図 2 に示す。

【0040】図 1 及び図 2 において、横軸は波長 (nm)、縦軸は吸光度を表し、1、11 は吸収スペクトルのグラフ、2、12 はメインピーク、3、13 は谷である。

【0041】次に、請求項 1 又は 2 に係る発明に用いられる光又は熱で酸、塩基及びラジカルから選ばれる少なくとも一つを発生する化合物と、発生した酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物について説明する。

【0042】光又は熱で酸、塩基及びラジカルから選ばれる少なくとも一つを発生する化合物と、発生した酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物との組み合わせとして、光の照射によって酸を生じる化合物 (光酸発生剤) と酸で退色又は変色する有機染料との組み合わせを用いることができる。

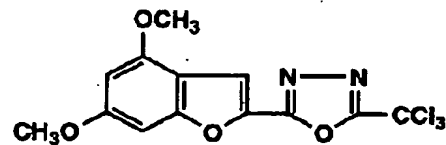
【0043】該光酸発生剤としては、特開昭 59-180543 号、特開昭 59-148784 号、特開昭 60-138539 号、特公昭 60-27673 号、特公昭 49-21601 号、特開昭 63-58440 号、特公昭 57-1819 号等の各公報に記載された有機ハロゲン化合物；特公昭 54-14277 号、特公昭 54-14278 号、特開昭 51-56885 号各公報、米国特許第 3,708,296 号明細書、同第 3,835,002 号明細書等に記載されたジアソニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩を用いることができる。これらの光酸発生剤のうち、より好ましいのは、特開昭 59-180543 号、同 59-148784 号、同 60-138539 号、特公昭 60-27673 号及び特開昭 63-58440 号公報に記載のトリハロアルキル化合物及びハロメチルトリアジン化合物である。

【0044】光酸発生剤の好ましい具体例を下記に挙げる。

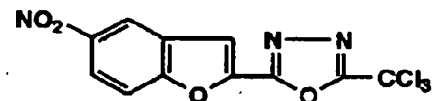
【0045】

【化 12】

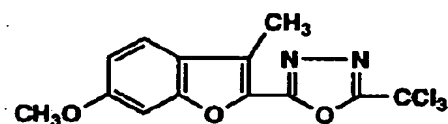
(1)



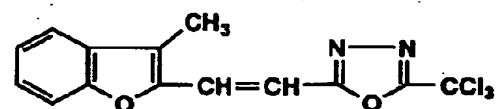
(2)



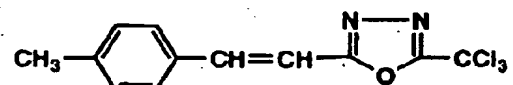
(3)



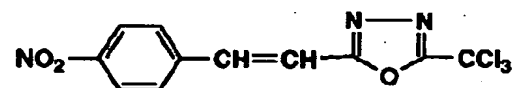
(4)



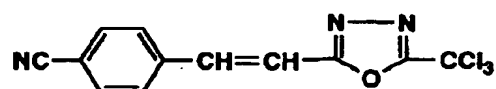
(5)



(6)



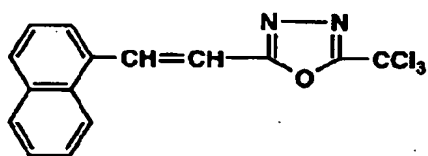
(7)



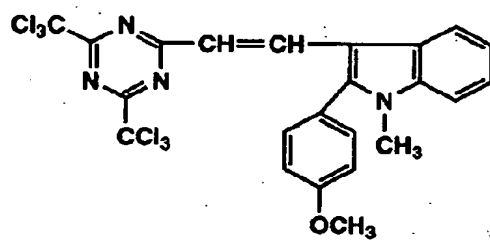
40 【0046】

【化 13】

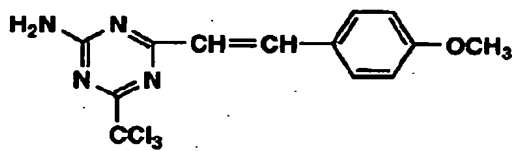
(8)



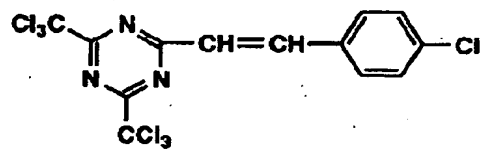
(9)



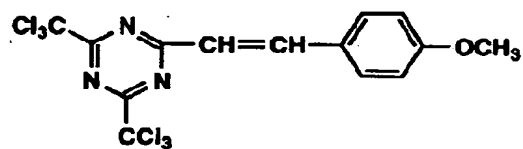
(10)



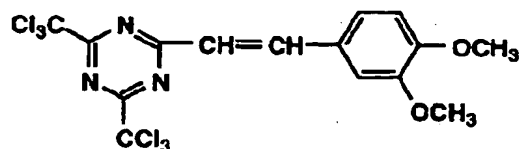
(11)



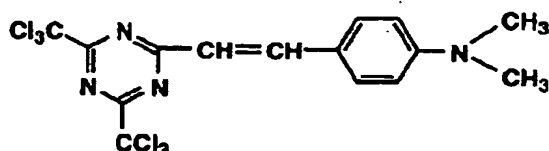
(12)



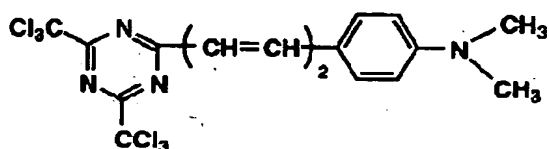
(13)



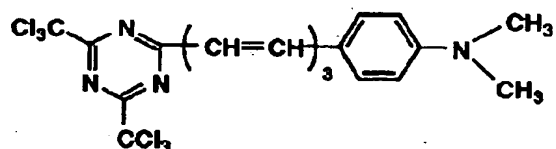
(14)



(15)



(16)



【0048】光酸発生剤は、記録層の総固形分の0.01～20重量%の量で用いるのが適当であり、好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%未満では変色が不足し、10重量%を越える場合は膜物性が劣化し、塗膜が傷つきやすくなる。

【0049】請求項1に係る発明に用いられる酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物としては、例えばジフェニルメタン、トリフェニルメタン系チアジン、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0050】具体例としては、プリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレ

セイン、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土ケ谷化学(株)製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルピンク#312〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッド5B〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルスカーレット#308〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドOG〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドRR〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルグリーン#502〔オリエント化学工業(株)製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土ケ谷化学工業(株)製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアシッドバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリン-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロキシエチルアミノフ

エニルイミノナフトキノ、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-β-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等が挙げられる。

【0051】また、酸で発色する化合物としてアリールアミン類の有機染料を用いることができる。この目的に適するアリールアミン類としては、第一級、第二級芳香族アミンのような単なるアリールアミンのほか、いわゆるロイコ色素も含まれ、これらの例としては次のようなものが挙げられる。

【0052】ジフェニルアミン、ジベンジルアニリン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-トルイジン、4,4'-ビフェニルジアミン、o-クロロアニリン、o-プロモアニリン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、o-プロモ-N,N-ジメチルアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、2,5-ジクロロアニリン、N-メチルジフェニルアミン、o-トルイジン、p,p'-テトラメチルジアミノジフェニルメタン、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、1,2-ジアミノエチレン、p,p',p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン、p,p'-テトラメチルジアミノトリフェニルメタン、p,p'-テトラメチルジアミノジフェニルメチルイミン、p,p',p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p',p''-トリアミノトリフェニルカルビノール、p,p'-テトラメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p,p',p''-トリアミノフェニルメタン、p,p',p''-ヘキサプロピルトリアミノトリフェニルメタン等。

【0053】上記色素は、記録層中に0.01~10重量%で用いることが好ましく、更に好ましくは0.02~5重量%で使用される。0.02重量%未満では十分は可視画性が得られず、5重量%を越える場合は膜物性が劣化し塗膜が傷つきやすくなる。

【0054】上記の他に、請求項1又は2に係る発明に用いられる光又は熱で酸、塩基及びラジカルから選ばれる少なくとも一つを発生する化合物と、発生した酸、塩基及びラジカルの少なくとも一つと相互作用して変色する化合物として、感熱紙、感圧紙等で知られている各種ロイコ色素と顔色剤の組み合わせも好ましく用いることができる。この組み合わせは、社団法人有機合成化学協会編集「カラーケミカル辞典」(株)シーエムシー等に記載されている。また、特開昭59-174394号公報に記載されている組み合わせも用いることができる。

【0055】請求項1に係る発明において、光又は熱で塩基を発生する化合物としては、カルボン酸と有機塩基との塩を挙げることができる。カルボン酸と有機塩基との塩からなる塩基プレカーサーは、米国特許第3,493,374号明細書、英国特許第998,949号明細書、特開昭59-180537号公報、特開昭61-51139号公報及び米国特許第4,060,420号明細書等に記載されているものを使用することができる。これらのカルボン酸と有機塩基との塩からなる塩基プレカーサーは、使用時(加熱時)に有機塩基を放出するように構成されている。

【0056】請求項1に係る発明において、光又は熱でラジカルを発生する化合物としては、従来光重合開始剤として公知のものを使用でき、例えばベンゾイン、ベンゾインアルギルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン系化合物、ミヒラーズケトン、トリハロメチル-s-トリアジン化合物、オキサジアゾール系化合物、ビミダゾール系化合物、チオキサントン系化合物、芳香族第3アミン類等をいずれも好適に用いることができる。これらのラジカル発生剤は、単独で用いることも可能であるが、2種以上を併用することもできる。これらのラジカル発生剤の具体例と好ましい併用例については、

「UV/EB硬化ハンドブック-原料編-」加藤清視編(高分子刊行会)の67ページから73ページ、「UV/EB硬化技術の応用と市場」田畑米穂監修、ラドテック研究会編集(シーエムシー)の64ページから82ページ、特公平6-42074号公報、特開昭62-61044号公報、特開昭60-35725号公報、特開平2-287547号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0057】次に、請求項3に係る発明について説明する。

【0058】請求項3に係る発明は、800nm以上の波長領域に吸収を持ち、かつ750nm以下の領域にも吸収を有する光熱変換剤を用いる。このような光吸収特性を有する光熱変換剤を用いることによって、露光部を退色させることにより非露光部の濃度差を確保でき、鮮明な露光可視画性が得られる。

【0059】請求項3に係る発明に用いられる800nm以上の波長領域に吸収を持ち、かつ750nm以下の領域にも吸収を有する光熱変換剤としては、請求項1に係る発明に用いられる色素のうちから条件に合致するものを選択すればよい。好ましい例としては、トリフェニルメタン系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノン系色素等の有機金属錯体などが好適に用いられる。具体的には、特開昭63-139191号公報、同64-33547号公報、特開平1-160683号公報、同1-280750号

公報、同 1-293342 号公報、同 2-2074 号公報、同 3-26593 号公報、同 3-30991 号公報、同 3-34891 号公報、同 3-36093 号公報、同 3-36094 号公報、同 3-36095 号公報、同 3-42281 号公報、同 3-97589 号公報、同 3-103476 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0060】請求項 3 に係る発明に用いられる上記光熱変換剤と該光熱変換剤が吸収する光を照射した際に該光熱変換剤を変色させる化合物との組み合わせとして、次のようなロイコ色素と顔色剤との組み合わせ、及び光酸発生剤と pH 指示薬との組み合わせを用いることができる。

【0061】ロイコ色素と顔色剤との組み合わせに用いられるロイコ色素としては、クリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、マラカイトグリーンラクトン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-フタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなどの無色又はやや淡色をおびたラクトン、サルトン、ラクタム、スピロピランなどの化合物がある。

【0062】顔色剤としては、熱時ロイコ色素を発色しうる融点 60℃以上のフェノール性化合物、特に 1 分子中に 2 個以上の水酸基を有するフェノール性化合物が好ましく、具体的には、4,4'-イソプロピリデンフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4-フェニルフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、ノボラック型フェノール樹脂などがある。

【0063】耐水性支持体又は記録層にロイコ色素及び顔色剤を添加する際、ロイコ色素及び顔色剤は各々々に適当な濃度の水溶性樹脂を含む媒体中でボールミル等の粉碎機を使用して 10 μm 以下に粉碎分散しておくことが必要である。

【0064】光酸発生剤と pH 指示薬との組み合わせとしては、請求項 1 に係る発明における光酸発生剤及び酸

記録層用塗布液 1

シリカ

クラレポパール PVA124 の 10% 水溶液

で変色する化合物を用いることができる。

【0065】請求項 1 に係る発明の印刷版原版の支持体は、その表面に記録層を設けることができ、かつ平版印刷機に取り付けられ刷版として機能するたわみ性や強度を有するものであればよい。

【0066】代表的なものとして、アルミ、銅、鉄等の金属板、ポリエステルフィルムやポリプロピレンなどのプラスチックフィルムあるいはコート紙、ゴムシート等が挙げられる。また、支持体は上記の素材が複合されたものであってもよい。

【0067】支持体は、検版性向上や接着性向上の目的から、電気化学的処理や酸塩基処理、コロナ放電処理など各種表面処理を施すこともできる。

【0068】支持体上にはプライマー層を形成することができる。プライマー層に用いられる材料としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ミルクカゼイン、ゼラチン等を単体もしくは複合したものが挙げられる。プライマー層の厚さは 0.1~10 g/m² が好ましい。

【0069】請求項 1~3 に係る発明の印刷版原版の画像露光に用いる赤外線レーザーとしては、発光波長領域が 600 nm 以上、好ましくは 750 nm 以上の範囲にあるものが用いられる。光源としては、半導体レーザー、He-Ne レーザー、YAG レーザー、炭酸ガスレーザー等を用いることができる。

【0070】請求項 5 に係る発明においては、請求項 2 記載の印刷版原版を請求項 1 記載の光熱変換剤の吸収のメインピーク近傍の波長を持つ光で像様に露光する。

【0071】請求項 6 に係る発明は、請求項 4 又は 5 に係る発明の製版方法で作製した印刷版を事前の液体処理なしに印刷機に取り付けて湿し水とインキを供給して印刷するものである。上記事前の液体処理が可能であれば、該液体処理によるレリーフ形成あるいは染色により画像部と非画像部の濃度差を付けることが可能であるが、本発明ではこの工程を経ないため、露光時に露光部と非露光部の濃度差を付けるのである。

【0072】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。以下の実施例において、「部」は「重量部」を意味する。

【0073】実施例 1

下記に示す組成の記録層用塗布液 1 を作製した。

【0074】

37

(分子量30000、ケン化度99%)

ステアリン酸アミド分散液(固形分30%、融点100℃、
平均粒径1 μ m)

(株)岐阜セラック製造所製A-101

(ポリエチレンワックス水分散液、固形分40%)

ビスフェノールA分散液(固形分30%、平均粒径1 μ m)

日本化薬(株)製カヤソープCY-17(シアニン色素)

クリスタルバイオレットラクトン分散液

(固形分40%、平均粒径1 μ m)

住友化学工業(株)製スミレーズレジジン613

(メラミン樹脂、固形分80%)

塩化アンモニウム水溶液(10%)

水

上記塗布液を厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、自然乾燥させた後、70℃で3時間処理して平版印刷版原版1を作製した。乾燥後の塗膜(記録層)の厚さは3g/m²であった。

【0075】特願平8-36469号明細書に記載の装置のドラムに被記録媒体として平版印刷版原版1を巻回し、発信波長830nm、露光面パワー100mW(照度0.32mW/cm²)のレーザーダイオードで、記録エネルギー350mJ/cm²で走査露光し、印刷版試料1を作製した。この印刷版試料1は露光部と未露光部とで色が違っており、露光部を明瞭に見分けることが

記録層用塗布液2

高松油脂(株)製ベスレジジンA-613D(20%)

高松油脂(株)製ベスレジジンA-215D(30%)

旭硝子(株)製アサヒガードAG780(20%)

日本感光色素(株)製NK2612

みどり化学(株)製DPI-105

(ジフェニルヨードニウム・トリフルオロスルホン酸塩)

水

上記塗布液を厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、自然乾燥させた後、95℃で3分加熱を施し、2.5g/m²の塗膜(記録層)を設け、平版印刷版原版2を作製した。

【0079】この平版印刷版原版2を実施例1と同様にして露光したところ、露光部は色が薄くなっており、露光部と未露光部の区別が明瞭にできた。

【0080】実施例3

記録層用塗布液として、クリスタルバイオレットを0.

記録層用塗布液4

日本合成化学(株)製NL-05 10%水溶液

住友化学(株)製スミレーズレジジン5004

第一工業製薬(株)製エラストロンBN-08

日本化薬(株)製カヤソープCY-17

みどり化学(株)製DPI-105

(ジフェニルヨードニウム・トリフルオロスルホン酸塩)

水

上記塗布液を厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレ

38

100部

15部

25部

25部

3部

5部

4部

0.7部

103部

可能であった。

【0076】露光後に、この印刷版試料1を、そのほかの処理を施すことなく印刷機(三菱重工業(株)製DAIYA1F-1)にかけコート紙、湿し水(東京インキ(株)製エッチ液SG-51、濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製造(株)製ハイプラスM紅)を使用して印刷を行ったところ、5000部以上の明瞭な印刷物が得られた。

【0077】実施例2

下記に示す組成の記録層用塗布液2を作製した。

【0078】

38部

2.8部

2.5部

0.5部

0.5部

56部

3部添加したほかは実施例2の記録層用塗布液の組成と同様の組成の記録層用塗布液3を用いたほかは実施例2と同様にして平版印刷版原版3を作製した。この平版印刷版原版を用いて実施例2と同様の評価を行ったところ、本発明の効果が得られた。

【0081】実施例4

下記に示す組成の記録層用塗布液4を作製した。

【0082】

100部

2.2部

5.7部

2.6部

2.0部

64部

上記塗布液を厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、自然乾燥させた後、80℃で3

分熱処理して、 2 g/m^2 の塗膜（記録層）を設け、平版印刷版原版4を作製した。

【0083】この平版印刷版原版4を実施例1と同様にして露光したところ、露光部は色が薄くなっており、露光部と未露光部の区別が明瞭にできた。

【0084】このようにして作製した印刷版試料4を用いて実施例1と同様に印刷を行ったところ、3000部以上の明瞭な印刷物を得ることが可能であった。

【0085】実施例5

記録層用塗布液6

特開平7-186562号公報の実施例1の方法で合成したTHPM-

MPYS コポリマー

0.35g

日本化薬（株）製カヤソープCY-10

0.0175g

トリス-スートリクロロメチルトリアジン

0.035g

メチルバイオレット

0.0175g

メチルエチルケトン

3.8g

上記塗布液を厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、 80°C で3分間熱処理して平版印刷版原版6を作製した。乾燥後の塗膜（記録層）の厚さは $1.5\mu\text{m}$ であった。

【0088】この平版印刷版原版6を実施例1と同様にして露光したところ、露光部は色が薄くなっており、露光部と未露光部の区別が明瞭にできた。

【0089】このようにして作製した印刷版試料6を用いて実施例1と同様に印刷を行ったところ、2000部

記録層用塗布液7

ポリマー溶液A

90部

日本化薬（株）製カヤソープCY-10

1部

トリス-スートリクロロメチルトリアジン

0.5部

エチルバイオレット

0.5部

上記塗布液を厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、 50°C で30分間熱処理して平版印刷版原版7を作製した。乾燥後の塗膜（記録層）の厚さは 12mg/m^2 であった。

【0093】この平版印刷版原版7を実施例1と同様にして露光したところ、露光部は色が薄くなっており、露光部と未露光部の区別が明瞭にできた。

【0094】このようにして作製した印刷版試料7を用いて実施例1と同様に印刷を行ったところ、2000部以上の明瞭な印刷物を得ることが可能であった。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、赤外線レーザーで画像露光が可能であり、露光可視画性を有し、かつ上記問題

記録層用塗布液として、クリスタルバイオレットを1.0部添加したほかは実施例4の記録層用塗布液の組成と同様の組成の記録層用塗布液5を用いたほかは実施例4と同様の評価を行ったところ、本発明の効果が得られた。

【0086】実施例6

下記に示す組成の記録層用塗布液6を作製した。

【0087】

以上の明瞭な印刷物を得ることが可能であった。

【0090】実施例7

500mlフラスコに5.4gのp-フェニレンジアミンと、10.9gの無水ピロメリット酸、そして脱水したジメチルアセトアミド17.4gを加えて窒素気流下、室温で18時間攪拌し、ポリマー溶液Aを得た。

【0091】次に、このポリマー溶液Aを用い、下記の記録層用塗布液7を作製した。

【0092】

のあるアブレーション穿孔によらない平版印刷用刷版が得られる技術、及び該刷版を用いた印刷方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】Kayasorb CY-40の吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】Kayasorb CY-47の吸収スペクトルを示すグラフである。

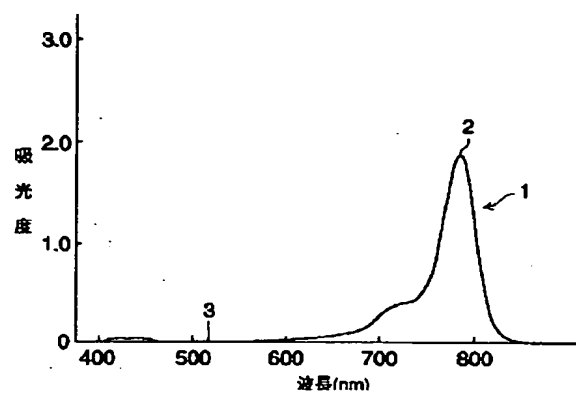
【符号の説明】

1, 11 吸収スペクトルのグラフ

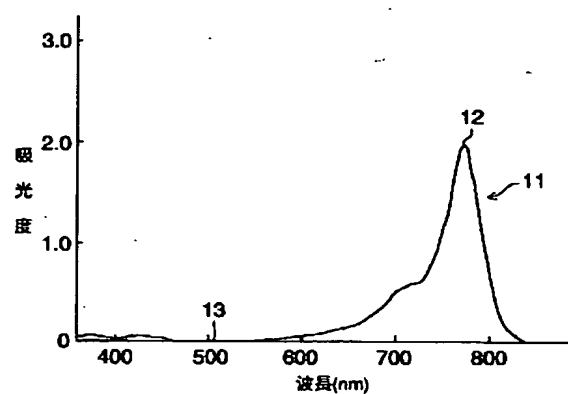
2, 12 メインピーク

3, 13 谷

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 平岡 三郎
東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

L A I D - O P E N P A T E N T G A Z E T T E

Laid-open No. 1999-277927 (JP11-277927A)

Laid-open Date: October 12, 1999

Int. Cl. No. B41N 1/14

 B41C 1/055

Examination: Unrequested

Application No. 1998-81290

Filing Date: March 27, 1998

Applicant: Konica Corp.

 1-26-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

Inventor: Takeo Akiyama

 C/o Konica Corp.

 1, Sakura-cho, Hino City, Tokyo

Inventor: Yasuo Kojima

 C/o Konica Corp.

 1, Sakura-cho, Hino City, Tokyo

Inventor: Takaaki Kuroki

 C/o Konica Corp.

 1, Sakura-cho, Hino City, Tokyo

Inventor: Saburo Hiraoka

 C/o Konica Corp.

 1, Sakura-cho, Hino City, Tokyo

[Title of the invention] Printing plate precursor, method for producing a printing plate using said precursor, and printing method using said printing plate

[Abstract]

[Problem to be solved] To provide a printing plate precursor that can be exposed with an infrared laser, to have a clearly visible image and that can be formed into a planographic printing plate without liquid development; a method for producing a printing plate

using said printing plate precursor; and a printing method using said printing plate

[Solution] (1) A printing plate precursor having a recording layer containing the following (A) and (B), on a waterproof base:

(A) A light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 600 nm and more

(B) A compound capable of generating an acid, base or radical when irradiated with light or heat and a compound capable of interacting with the generated acid, base or radical for discoloration

(2) Said printing plate precursor (1), in which the main peak of the absorption spectrum of (A) is in a wavelength range of 600 nm and more, and at least one of the troughs of the absorption spectrum of (A) exists in a range of 350 to 750 nm, the ratio of the absorbance of the trough and that of the main peak being 2 or more.

[Claims]

[Claim 1] A printing plate precursor having a recording layer containing the following (A) and (B), on a waterproof base:

(A) A light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 600 nm and more

(B) A compound capable of generating an acid, base or radical when irradiated with light or heat and a compound capable of interacting with the generated acid, base or radical for discoloration

[Claim 2] A printing plate precursor, according to claim 1, wherein (1) the main peak of the absorption spectrum of (A) is in a wavelength range of 600 nm and more, and (2) at least one of the troughs of the absorption spectrum of (A) exists in a range of 350 to 750 nm, the ratio of the absorbance of the trough and that of the main peak being 2 or more.

[Claim 3] A printing plate precursor having a recording layer on a waterproof base, characterized in that said waterproof base and/or

said recording layer contains the following (C) and (D):

(C) A light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 800 nm and more and also capable of absorbing light in a wavelength range of 750 nm and less

(D) A compound functioning to discolor said (C) when irradiated with the light to be absorbed by said (C)

[Claim 4] A method for producing a printing plate, comprising the step of exposing the printing plate precursor as set forth in any one of claims 1 through 3 using light of 750 nm or more.

[Claim 5] A method for producing a printing plate, comprising the step of imagewise exposing the printing plate precursor as set forth in claim 2 using light with a wavelength near the main peak of absorption of the light-to-heat converting agent as set forth in claim 1.

[Claim 6] A printing method, comprising the steps of installing the printing plate produced according to the method of claim 4 or 5 in a printing machine without preliminary liquid treatment, and supplying dampening water and ink for printing.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field to which the invention pertains] The present invention relates to a printing plate precursor that can be imagewise exposed with an infrared laser, can be handled in daylight, can form a visible image when exposed, and can be formed into a planographic printing plate without liquid development after completion of imagewise development; a method for producing a printing plate using said printing plate precursor; and a printing method using said printing plate.

[0002]

[Prior art] According to a widely used conventional method for

producing a planographic printing plate, an original film having a positive or negative image of halftone dots and line subjects is produced from a block copy by means of scanner separation, camera imaging or the like, and the image is printed on a photosensitive planographic printing plate in vacuum contact exposure, the plate being developed to obtain a printing plate as a final product.

[0003] On the other hand, in recent years, with widespread use of computers, various methods for producing planographic printing plates as well as plate material compositions are proposed. That is, without using said original film, an electronic form making machine, DTP (desk top publishment) machine or the like is used for editing, and the produced electronic block copy data (printing image information) is directly printed on a precursor using, for example, a laser, to make a printing plate. Many printing plate precursors and plate making systems using such CTP (computer-to-plate) technology are proposed.

[0004] Said printing plate precursors of CTP version include photosensitive type, heat sensitive type, electric energy sensitive type, etc. Especially in recent years, heat sensitive or photosensitive CTP systems using an infrared laser as the light source are predominant. For example, US Patent 5340699 describes a negative printing plate precursor for an infrared laser, obtained by using an acid generating agent, acid crosslinking agent, binder resin and infrared light absorber in combination. However, such a printing plate precursor has the same problem as that of a presensitized plate in waste water treatment of the developer.

[0005] In recent years, in view of environment and cost, a CTP system liberated from development processing is desired. As techniques responding to the demand, for example, JP63-64747A, JP1-113290A, JP58-199153A, JP59-174394A, and JP59-174395A respectively propose

a printing plate precursor, in which a hot-melt resin and a thermoplastic resin dispersed in a heat sensitive layer formed on a base are molten by means of thermal printing, to change the hydrophilic property of the heated area into a hydrophobic property. However, these techniques are low in resolution because of writing using a thermal head, and furthermore, do not allow an image to be formed by exposure with any infrared laser available in recent years.

[0006] On the other hand, on a printing plate precursor of CTP version liberated from development processing, it is necessary that the exposed area and the non-exposed area can be clearly distinguished. However, no printing plate precursor of CTP version satisfying this requirement is known.

[0007]

[Problem to be solved by the invention] The problem to be solved by the invention is to provide a printing plate precursor that can be imagewise exposed with an infrared laser, can form a visible image when exposed and can be formed into a planographic printing plate excellent in resolution; a method for producing a printing plate using said printing plate precursor; and a printing method using said printing plate.

[0008]

[Means for solving the problem] The constitution of the present invention for solving the problem is as described in the following (1) through (6).

[0009] (1) A printing plate precursor having a recording layer containing the following (A) and (B), on a waterproof base:

[0010] (A) A light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 600 nm and more

[0011] (B) A compound capable of generating an acid, base or radical

when irradiated with light or heat and a compound capable of interacting with the generated acid, base or radical for discoloration

[0012] (2) A printing plate precursor, according to said (1), wherein the main peak of the absorption spectrum of (A) is in a wavelength range of 600 nm and more, and at least one of the troughs of the absorption spectrum of (A) exists in a range of 350 to 750 nm, the ratio of the absorbance of the trough and that of the main peak being 2 or more.

[0013] (3) A printing plate precursor having a recording layer on a waterproof base, characterized in that said waterproof base and/or said recording layer contains the following (C) and (D):

[0014] (C) A light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 800 nm and more and also capable of absorbing light in a wavelength range of 750 nm and less

[0015] (D) A compound functioning to discolor said (C) when irradiated with the light to be absorbed by said (C)

[0016] (4) A method for producing a printing plate, comprising the step of exposing the printing plate precursor as set forth in any one of said (1) through (3) using light of 750 nm or more.

[0017] (5) A method for producing a printing plate, comprising the step of imagewise exposing the printing plate as set forth in said (2) using light with a wavelength near the main peak of absorption of the light-to-heat converting agent as set forth in said (1).

[0018] (6) A printing method, comprising the steps of installing the printing plate produced according to the method of said (4) or (5) into a printing machine without preliminary liquid treatment, and supplying dampening water and ink for printing.

[0019] This invention is described below in detail.

[0020] The recording layer in the subject matters of claims 1-3

is a layer having a nature that the hydrophilic property at least of the surface is changed into a lipophilic property or the lipophilic property at least of the surface is changed into a hydrophilic property when irradiated with light and/or heat. The mechanism for realizing the function is not especially limited, but for example, the recording layer can be composed as described below.

[0021] JP7-186562 describes a recording layer containing a polymer having hydrophobic side groups capable of reacting under heating and/or acid action, to form hydrophilic groups, a light-to-heat converting material capable of generating an acid when irradiated with light, or further containing a thermal acid generating material. US Patent 4081572 describes a recording layer containing a hydrophilic polymer with a specific structure containing carboxyl groups, in which heat is used for selectively changing into a hydrophobic property. JP62-164049A describes a recording layer for a planographic printing plate, formed on a base and containing a blocked isocyanate and a hydrophilic polymer having active hydrogen capable of reacting with the isocyanate, at least either of said base and said recording layer containing a light-to-heat converting material. JP51-94301A describes that a hydrophilic layer composed of an initial condensation product of urea or melamine and formaldehyde is formed on a base sheet and is selectively cured by means of heat for changing into a hydrophobic property. Furthermore, a recording layer having such a function that wax particles are molten selectively by means of heat, to have a hydrophobic property can also be used.

[0022] The light-to-heat converting agent used in the subject matter of claim 1 or 2 is described below.

[0023] The subject matter of claim 1 uses a light-to-heat converting

agent capable of absorbing light in a wavelength range of 600 nm and more. Since it can absorb light in a wavelength range of 600 nm and more, it can well form a visible image when imagewise exposed with an infrared laser.

[0024] Examples of the light-to-heat converting agent with said light absorption characteristics include various pigments, coloring elements, etc. The coloring elements that can be used include, for example those described in "Handbook on Colour Materials (in Japanese)" edited by Japan Society of Colour Material and issued by Asakura Shoten, and Bessatsu Kagaku Kogyo (= Supplement Volume of Chemical Industry) 30-20 "Highly Functional Coloring Elements and Their Applications (in Japanese)," Kagaku Kogyosha, pages 51-65. These coloring elements are commercially available, and a coloring element suitable for the respective conditions of the subject matter of claim 1 or 2 can be selected for use from the coloring elements described in the above-mentioned documents. For the subject matter of claim 1 or 2, cyanine based coloring elements are preferred among the coloring elements described in the above-mentioned documents.

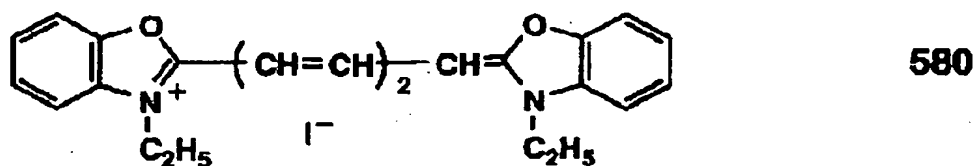
[0025] Examples of the coloring elements that can be used as the light-to-heat converting agent in the subject matter of claim 1, and their main peaks (λ_{\max}) are enumerated below.

[0026]

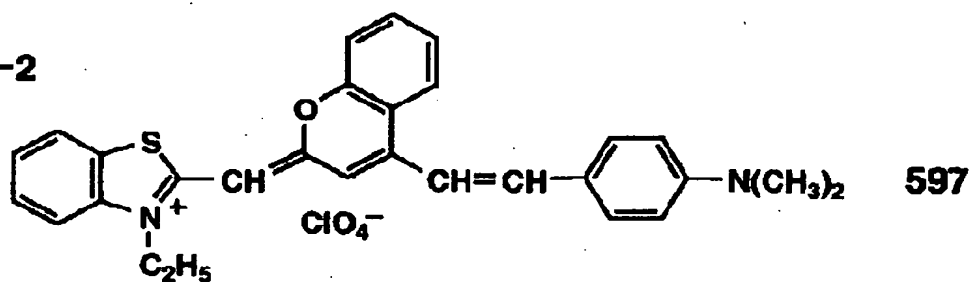
[Chemical formulae 1]

Main peak (nm)

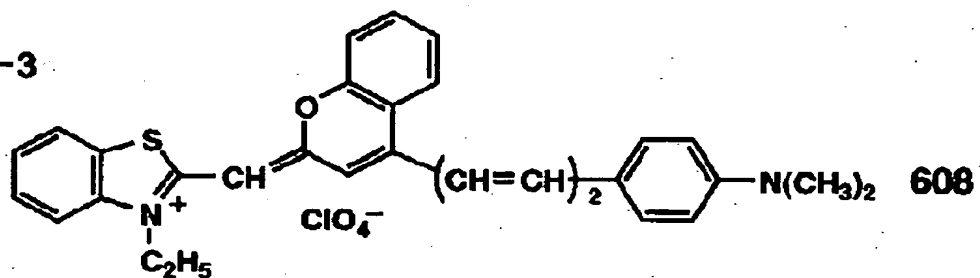
D-1



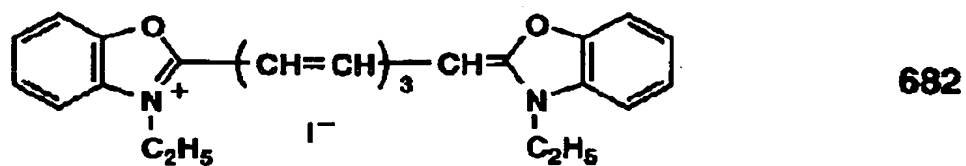
D-2



D-3



D-4

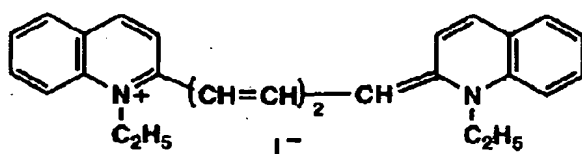


[0027]

[Chemical formulae 2]

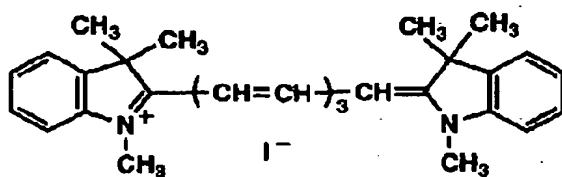
Main peak (nm)

D-5



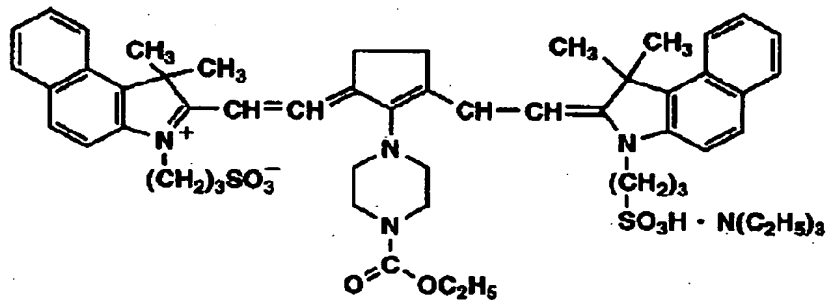
707

D-6



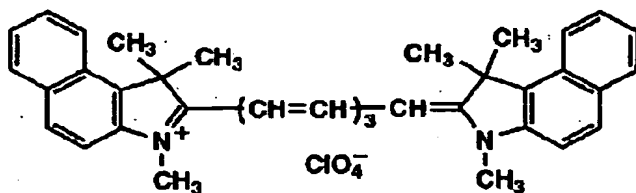
741

D-7



745

D-8



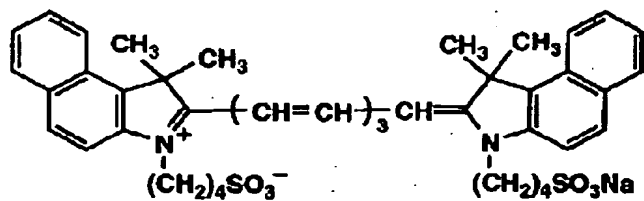
778

[0028]

[Chemical formulae 3]

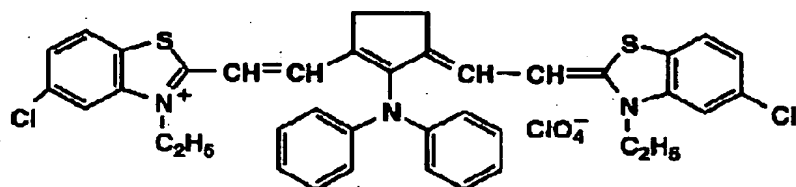
Main peak (nm)

D-9



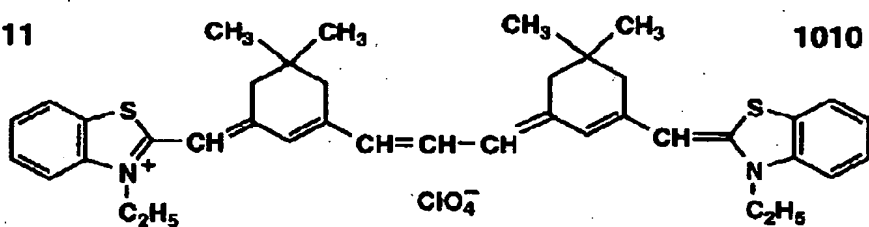
795

D-10



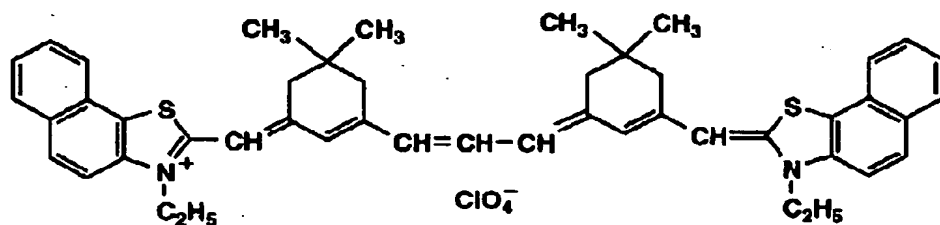
825

D-11



1010

D-12

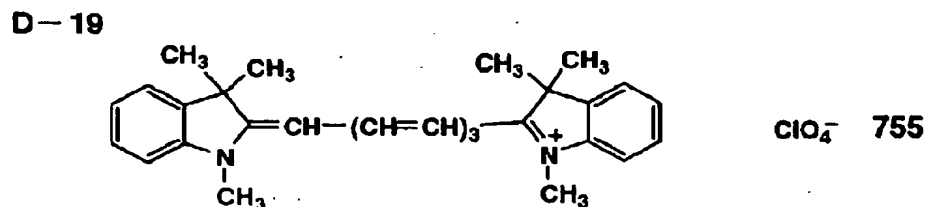
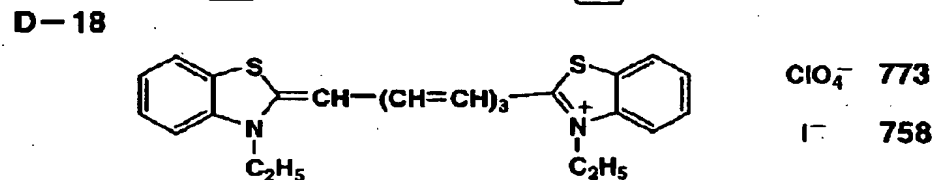
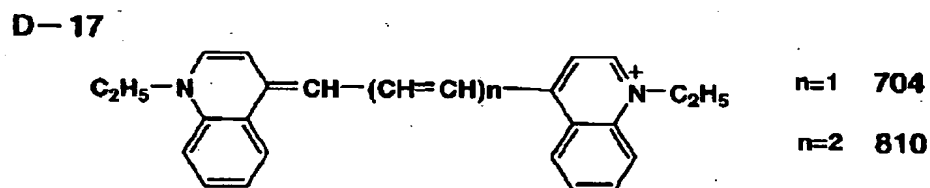
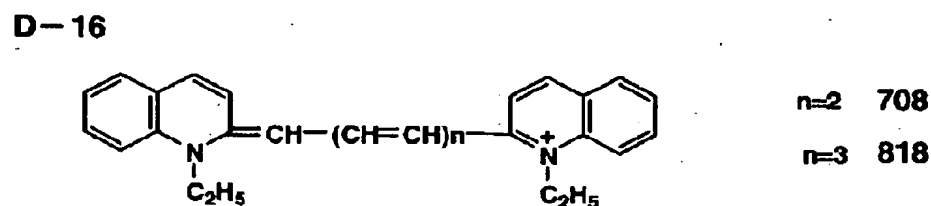
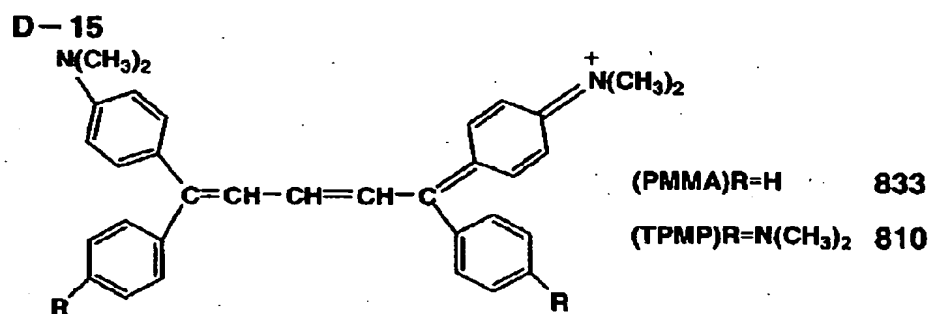
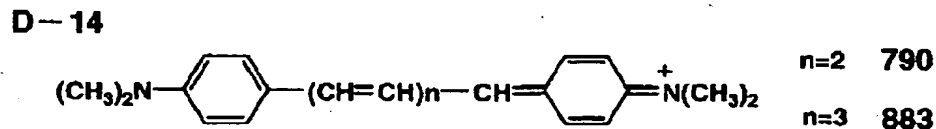
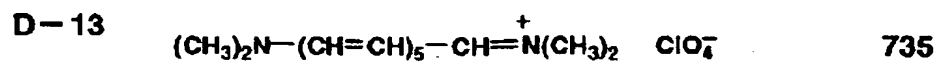


1050

[0029]

[Chemical formulae 4]

Main peak (nm)

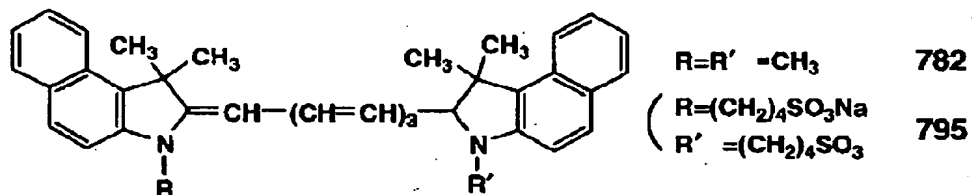


[0030]

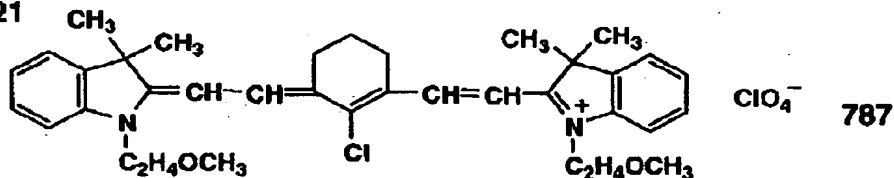
[Chemical formulae 5]

Main peak (nm)

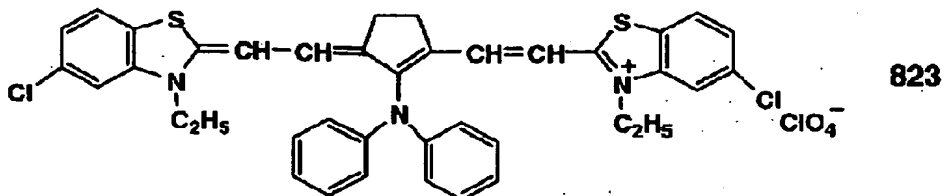
D-20



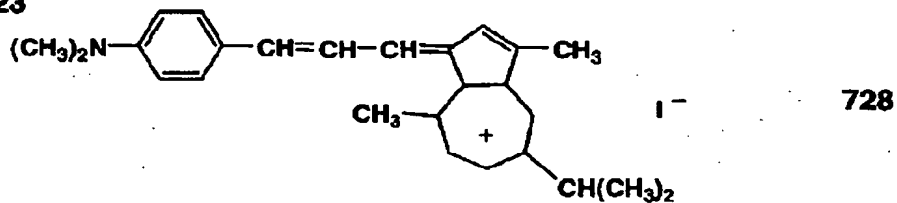
D-21



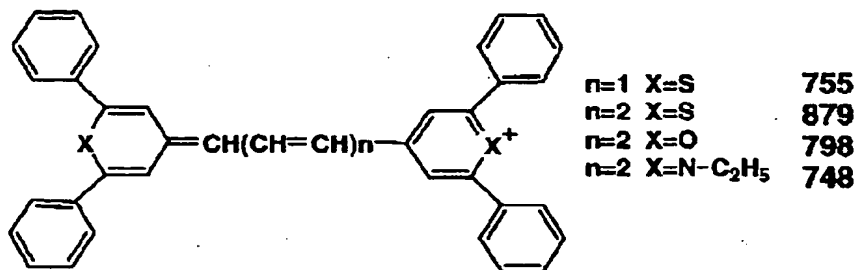
D-22



D-23



D-24

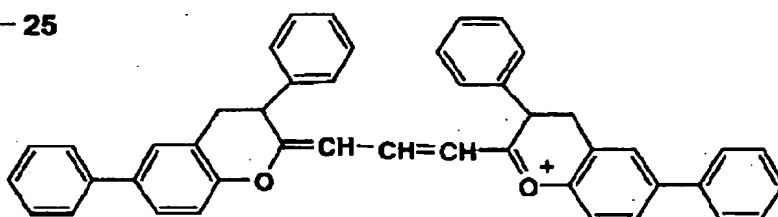


[0031]

[Chemical formulae 6]

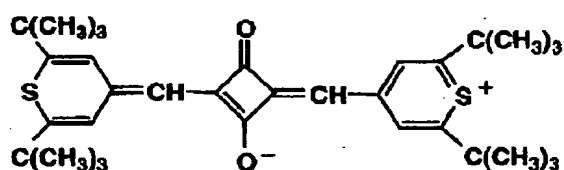
Main peak (nm)

D-25



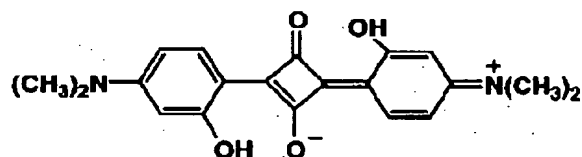
749

D-26



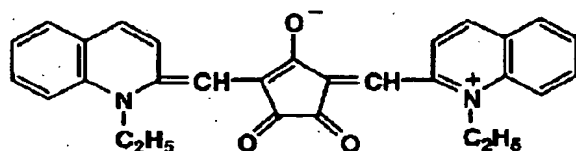
800

D-27



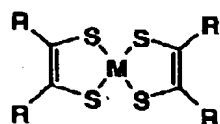
700

D-28



845

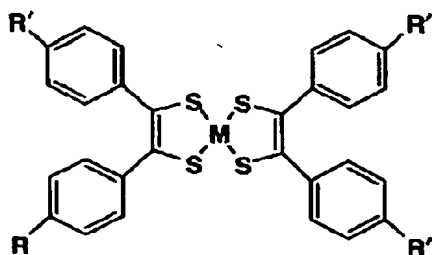
D-29



M=Ni R=C₃H₇

780

D-30



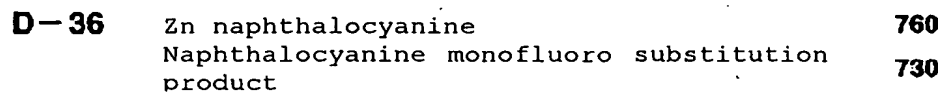
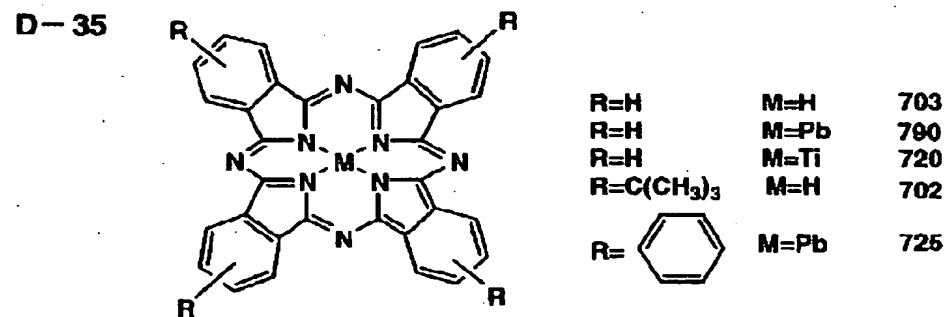
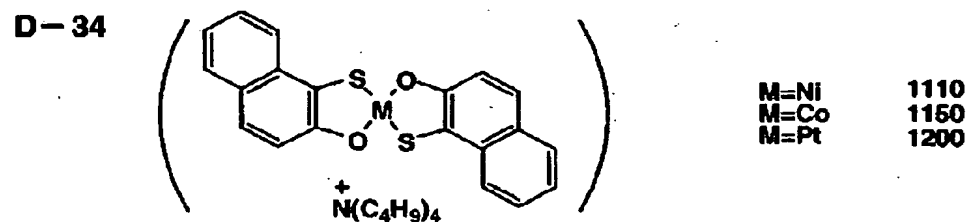
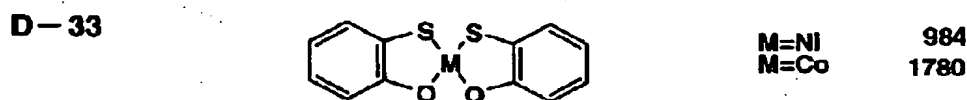
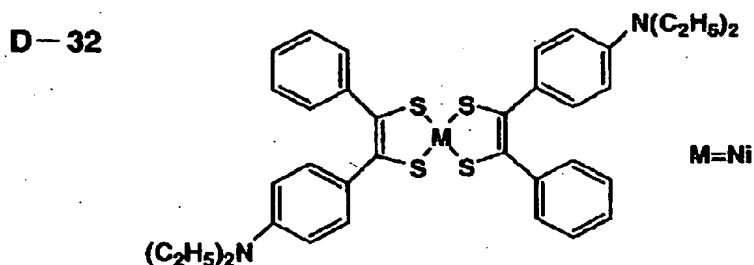
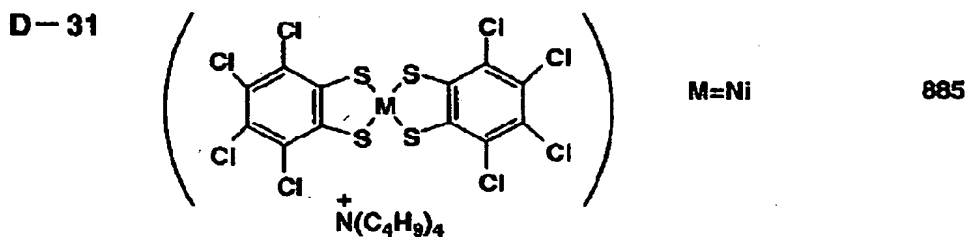
M=Ni R' =H
M=Ni R' =OCH₃
M=Pt R' =H

866
925
802

[0032]

[Chemical formulae 7]

Main peak (nm)

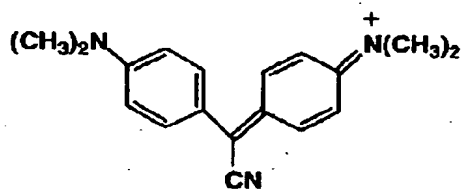


[0033]

[Chemical formulae 8]

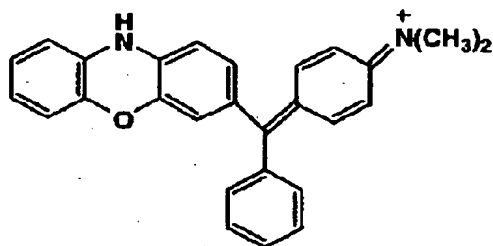
Main peak (nm)

D-37



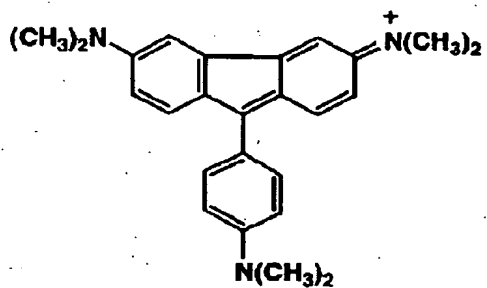
716

D-38



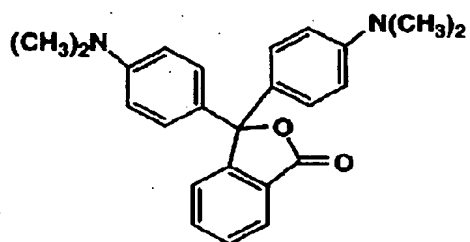
715

D-39



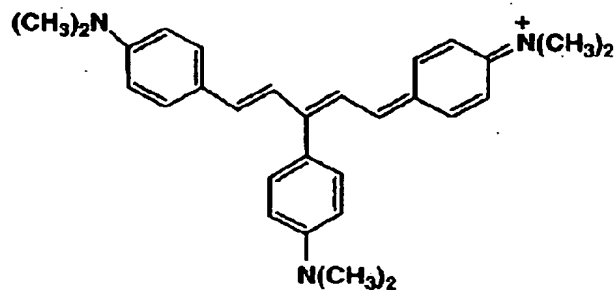
850

D-40



Develops color when brought into contact with an acid substance

D-41

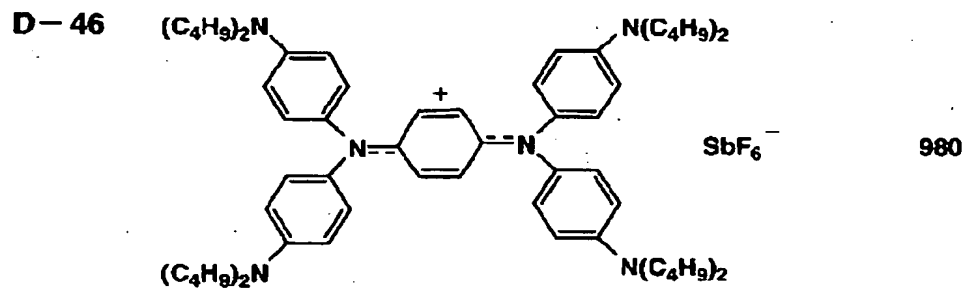
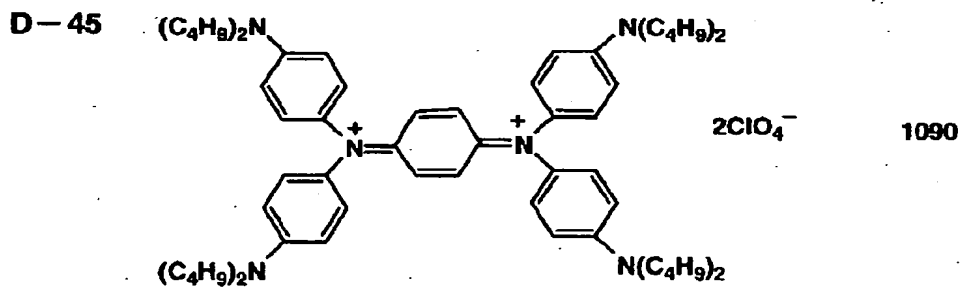
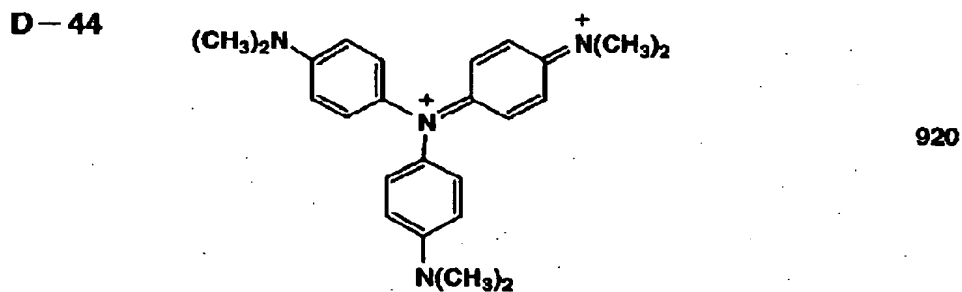
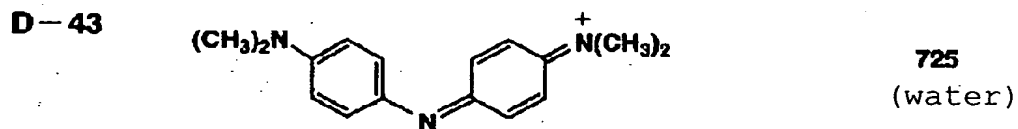
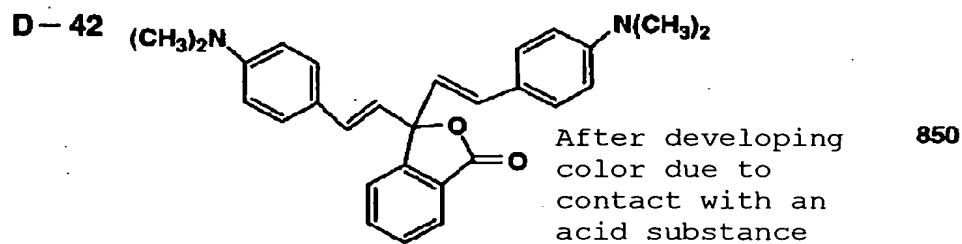


770

[0034]

[Chemical formulae 9]

Main peak (nm)

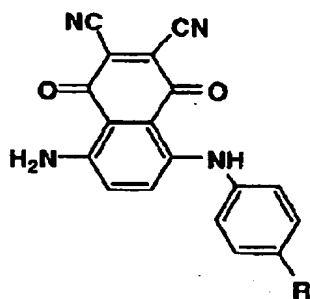


[0035]

[Chemical formulae 10]

Main peak

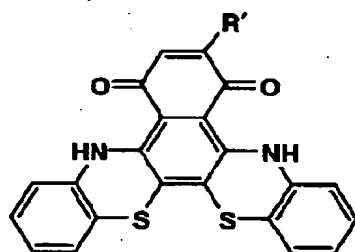
D-47



R=H
R=OC₂H₅

768
774

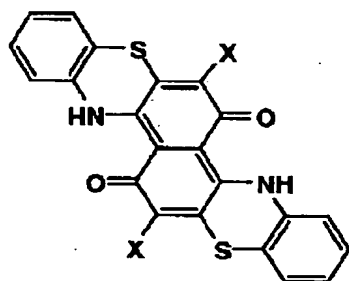
D-48



R' =H
R' =OCH₃
R' =NHCH₂-C₆H₅

725
732
735

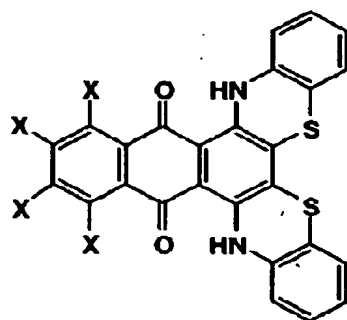
D-49



X=H
X=Br

750
785

D-50



X=H
X=F

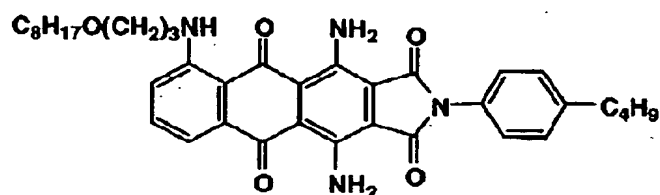
712
770

[0036]

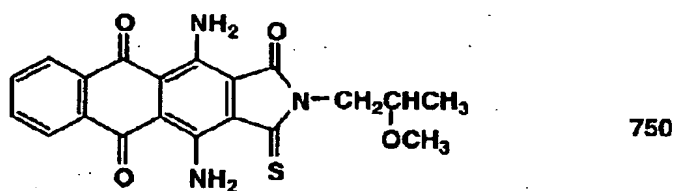
[Chemical formulae 11]

Main peak

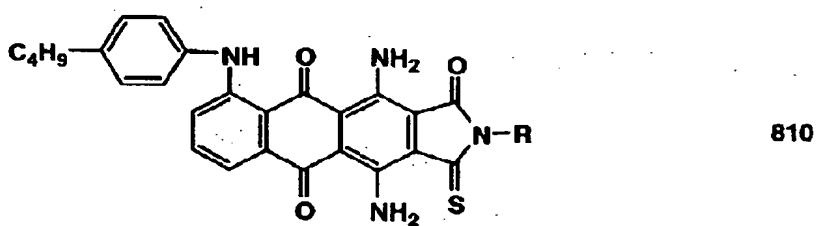
D-51



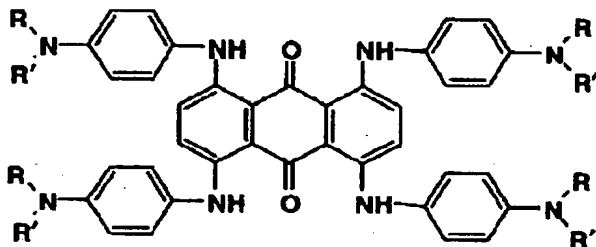
D-52



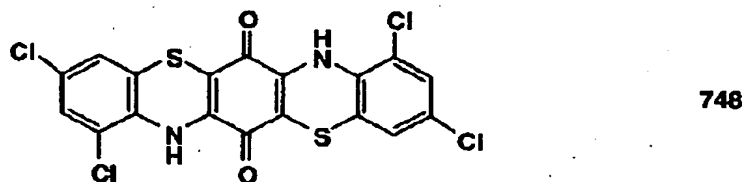
D-53



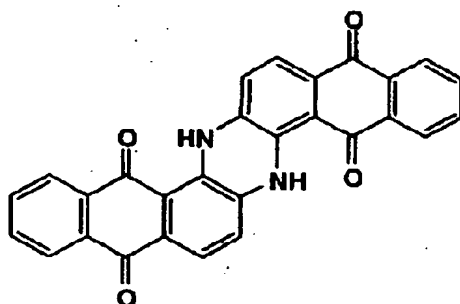
D-54



D-55



D-56



[0037] Among the light-to-heat converting agents that can be used in the subject matter of claim 1, the light-to-heat converting agents that can be used in the subject matter of claim 2 must conform to the following conditions: The main peak of the absorption spectrum exists in a wavelength range of 600 nm and more, and at least one of the troughs of the absorption spectrum exists in a range of 350 to 750 nm, the ratio of the absorbance of the trough and that of the main peak being 2 or more. In the case where there exist two or more troughs in the absorption spectrum, it is only required that at least one of the troughs satisfies the ratio of 2 or more.

[0038] If the main peak of the light-to-heat converting agent is in a wavelength range of 600 nm and more, a visible image can be well obtained by imagewise exposure using an infrared laser, and if at least one of the troughs of the absorption spectrum of the light-to-heat converting agent exists in a range of 350 to 750 nm and the ratio of the absorbance of the trough and that of the main peak of the light-to-heat converting agent is 2 or more, then the exposed area can develop color to secure a density difference between the exposed area and the non-exposed area, and a clearly visible image can be obtained with the exposure.

[0039] As the light-to-heat converting agent used in the subject matter of claim 2, a coloring element suitable for the conditions can be selected from the coloring elements that can be used in claim 1. Examples of the coloring element include commercially available Kayasorb CY40 and Y-47 (both are produced by Nippon Kayaku Co., Ltd.). Their absorption spectra are shown in Figs. 1 and 2.

[0040] In Figs. 1 and 2, the wavelength (nm) is chosen as the abscissa, and the absorbance, as the ordinate. Symbols 1 and 11 denote absorption spectrum curves; 2 and 12, main peaks; and 3 and 13,

troughs.

[0041] The compound capable of generating at least one selected from an acid, base and radical when irradiated with light or heat and the compound capable of interacting with the generated at least one of an acid, base and radical for discoloration, respectively used in the subject matter of claim 1 or 2, are described below.

[0042] The combination consisting of the compound capable of generating at least one selected from an acid, base and radical when irradiated with light or heat and the compound capable of interacting with the generated at least one of an acid, base and radical for discoloration can be a combination consisting of a compound capable of generating an acid when irradiated with light (photo acid-generating agent) and an organic dye capable of being faded or discolored by an acid.

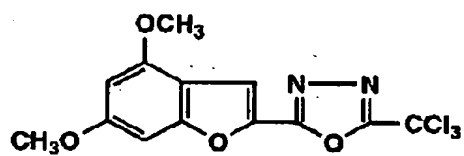
[0043] Examples of the photo acid-generating agent include organic halogen compounds described in JP59-180543A, JP59-148784A, JP60-138539A, JP60-27673A, JP49-21601A, JP63-58440A and JP57-1819B, and diazonium salts, iodonium salts and sulfonium salts described in JP54-14277B, JP554-14278B, JP51-56885A, US Patent 3708296 and US Patent 3835002. Among these photo acid-generating agents, more preferred are trihaloalkyl compounds and halomethyltriazine compounds described in JP59-180543A, JP59-148784A, JP60-138539A, JP60-27673B and JP63-58440A.

[0044] Preferred particular examples of the photo acid-generating agent are enumerated below.

[0045]

[Chemical formulae 12]

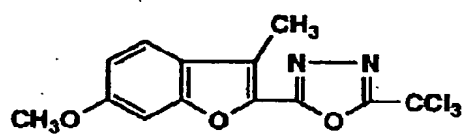
(1)



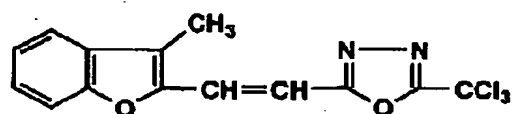
(2)



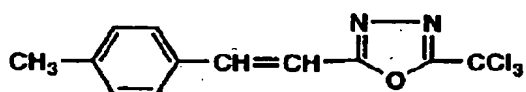
(3)



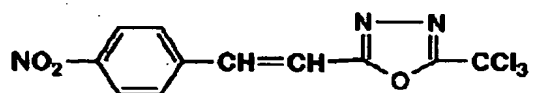
(4)



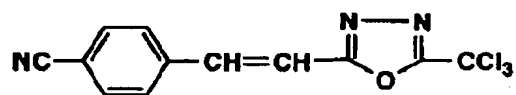
(5)



(6)



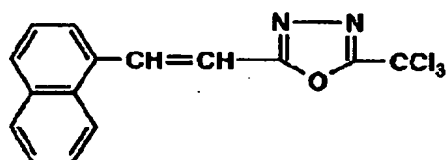
(7)



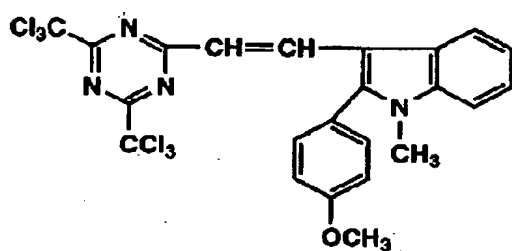
[0046]

[Chemical formulae 13]

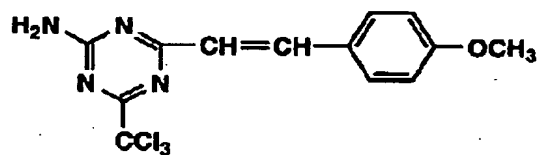
(8)



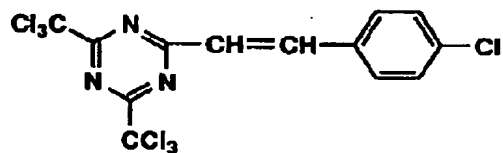
(9)



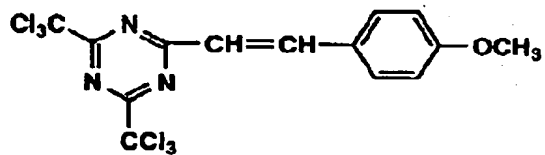
(10)



(11)



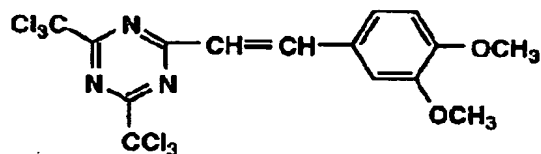
(12)



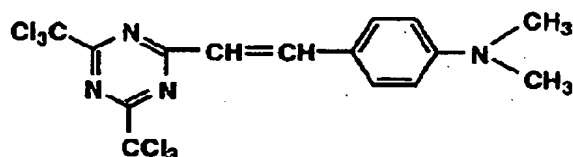
[0047]

[Chemical formulae 14]

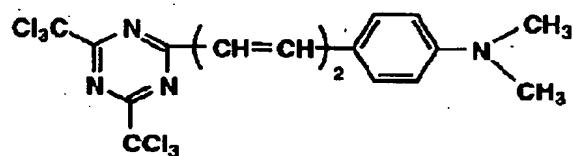
(13)



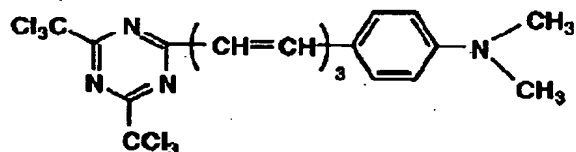
(14)



(15)



(16)



[0048] It is adequate that the amount of the photo acid-generating agent is in a range of 0.01 to 20 wt% based on the total solid content of the recording layer. A preferred range is 0.1 to 10 wt%. If the amount is less than 0.1 wt%, the discoloration is insufficient, and if it is more than 10 wt%, the physical properties of the layer are likely to be deteriorated, making the coating film liable to be flawed.

[0049] Effectively usable examples of the compound capable of

interacting with at least one of an acid, base and radical for discoloration used in the subject matter of claim 1 are various coloring elements based on diphenylmethane, triphenylmethane thiazine, oxazine, xanthene, anthraquinone, iminonaphthoquinone, azomethine, etc.

[0050] Examples of the coloring elements include Brilliant Green, Eosine, Ethyl Violet, Erythrosine B, Methyl Green, Crystal Violet, Basic Fuchsine, Phenolphthalein, 1,3-diphenyltriazine, Alizarin Red S, Thymolphthalein, Methyl Violet 2B, Quinaldine Red, Rose Bengal, Metanil Yellow, Thymolsulfophthalein, Xylenol Blue, Methyl Orange, Orange IV, diphenylthiocarbazone, 2,7-dichlorofluorescein, Para-Methyl Red, Congo Red, Benzopurpurin 4B, α -naphthyl Red, Nile Blue 2B, Nile Blue A, Phenacetalin, Methyl Violet, Malachite Green, Para-Fuchsine, Victoria Pure Blue BOH (produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd.), Oil Blue #603 (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Pink #312 (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Red 5B (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Scarlet #308 (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Red OG (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Red RR (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Oil Green #502 (produced by Orient Chemical Industries, Ltd.), Spilon Red BEH Special (produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd.), m-cresol Purple, Cresol Red, Rhodamine B, Rhodamine 6G, Fast Acid Violet R, Sulforhodamine B, Auramine, 4-p-diethylaminophenyliminonaphthoquinone, 2-carboxyanilino-4-p-diethylaminophenyliminonaphthoquinone, 2-carbostearyl-amino-4-p-dihydroxyethylamino-phenyliminonaphthoquinone, p-methoxybenzoyl-p'-diethylamino-o'-methylphenyliminoacetanilide, cyano-p-diethylaminophenyliminoacetanilide,

1-phenyl-3-methyl-4-p-diethylaminophenylimino-5-pyrazolone,
1-β-naphthyl-4-p-diethylaminophenylimino-5-pyrazolone, etc.

[0051] Furthermore, as the compound that develops color with an acid, an organic dye such as an arylamine can be used. The arylamines suitable for this purpose can be mere arylamines such as primary and secondary aromatic amines and further include so-called leuco-pigments. Examples of the leuco-pigments include the following.

[0052] Diphenylamine, dibenzylaniline, triphenylamine, diethylaniline, diphenyl-p-phenylenediamine, p-toluidine, 4,4'-biphenyldiamine, o-chloroaniline, o-bromoaniline, 4-chloro-o-phenylenediamine, o-bromo-N,N-dimethylaniline, 1,2,3-triphenylguanidine, naphthylamine, diaminodiphenylmethane, aniline, 2,5-dichloroaniline, N-methyldiphenylamine, o-toluidine, p,p'-tetramethyldiaminodiphenylmethane, N,N-dimethyl-p-phenylenediamine, 1,2-dianilinoethylene, p,p',p''-hexamethyltriaminotriphenylmethane, p,p'-tetramethyldiaminotriphenylmethane, p,p'-tetramethyldiaminodiphenylmethylimine, p,p',p''-triamino-o-methyltriphenylmethane, p,p',p''-triaminotriphenylcarbinol, p,p'-tetramethylaminodiphenyl-4-anilinonaphthylmethane, p,p',p''-triaminophenylmethane, p,p',p''-hexapropyltriaminotriphenylmethane, etc.

[0053] It is preferred that the amount of the coloring element is in a range of 0.01 to 10 wt% based on the weight of the recording layer. A more preferred range is 0.02 to 5 wt%. If the amount is less than 0.02 wt%, a sufficiently visible image cannot be obtained, and if it is more than 5 wt%, the physical properties of the layer are deteriorated, making the coating film likely to be flawed.

[0054] In addition to the above, as the compound capable of generating at least one selected from an acid, base and radical when irradiated with light or heat and the compound capable of interacting with the generated at least one of an acid, base and radical for discoloration, a combination consisting of any of various leuco-pigments known for heat sensitive paper, pressure sensitive paper and the like and a developer can also be preferably used. Such combinations are described in "Color Chemical Dictionary (in Japanese), edited by The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, and issued by K.K. CMC, etc. Furthermore, the combinations described in JP59-174394A can also be used.

[0055] The compound capable of generating a base when irradiated with light or heat in the subject matter of claim 1 can be a salt obtained from a carboxylic acid and an organic base. As a base precursor composed of a salt obtained from a carboxylic acid and an organic base, any one of those described in US Patent 3493374, UK Patent 998949, JP59-180537A, JP61-51139 and US Patent 4060420 can also be used. The base precursor composed of a salt obtained from a carboxylic acid and an organic base can release an organic base when used (when heated).

[0056] Examples of the compound capable of generating a radical when irradiated with light or heat in the subject matter of claim 1 include those publicly known as photo polymerization initiators. For example, benzoin, benzoin alkyl ethers, benzophenone, anthraquinone based compounds, Michler's ketones, trihalomethyl-s-triazine compounds, oxadiazole based compounds, biimidazole based compounds, thioxanthone based compounds, aromatic tertiary amines can be suitably used. Any one of these radical generating agents can be used, but two or more of them can also be used together. Particular examples of these radical

generating agents and preferred examples of using plural radical generating agents are described, for example, in "Handbook on UV/EB Curing - Raw Materials - (in Japanese)," edited by Kiyonori Kato and issued by Kobunshi Kankokai, pages 67-73, "Applications and Markets of UV/EB Curing Technology (in Japanese)," supervised by Yoneo Tabata, edited by RadTech Kenkyukai, issued by CMC, pages 64-82, JP6-42074B, JP62-61044A, JP60-35725A, and JP2-287547.

[0057] The subject matter of claim 3 is described below.

[0058] The subject matter of claim 3 uses a light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 800 nm and more and also capable of absorbing light in a range of 750 nm and less. If a light-to-heat converting agent with such light absorption characteristics is used, the exposed area can be faded to secure a density difference between the exposed area and the non-exposed area, allowing a clearly visible image to be obtained by exposure.

[0059] As the light-to-heat converting agent capable of absorbing light in a wavelength range of 800 nm and more and also capable of absorbing light in a wavelength range of 750 nm and less used in the subject matter of claim 3, any one suitable for the conditions can be selected from the color elements used in the subject matter of claim 1. Preferred examples of the converting agent include organic compounds such as triphenylmethane based coloring elements, polymethine based coloring elements, azulenium based coloring elements, squalium based coloring elements, thiopyrylium based coloring elements, naphthoquinone based coloring elements and anthraquinone based coloring agents, and organic metal complexes based on phthalocyanine, azo and thioamide. Particular examples include the compounds described in JP63-139191A, JP64-33547A, JP1-160683A, JP1-280750A, JP1-293342A, JP2-2074A, JP3-26593A,

JP3-30991A, JP3-34891A, JP3-36093A, JP3-36094A, JP3-36095A, JP3-42281A, JP3-97489A, JP3-103476A, etc.

[0060] As the combination consisting of the light-to-heat converting agent and the compound capable of discoloring the light-to-heat converting agent when irradiated with the light to be absorbed by the light-to-heat converting agent, combinations of the following leuco-pigments and developers and combinations of the following photo acid-generating agents and pH indicators can be used.

[0061] The leuco-pigments that can be used in the combination consisting of a leuco-pigment and a developer include colorless or light-color lactones such as Crystal Violet Lactone, 3-diethylamino-7-chlorofluoran, 3-diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran, 2-(N-phenyl-N-methylamino)-6-(N-p-tolyl-N-ethyl)amino-fluoran, 3-(N,N-diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)-fluoran, Malachite Green Lactone, 3,3-bis(1-ethyl-2-methylindole-3-yl)-phthalide, 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 2-anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-p-toluidino)fluoran, 3-(N-cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, and 3-piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, and furthermore, sultone, lactam and spiropyran, etc.

[0062] The developer can be a phenolic compound with a melting point of 60°C or higher capable of developing color of the leuco-pigment when heated. Especially preferred is a phenolic compound with two or more hydroxyl groups in the molecule. Examples of the developer include 4,4'-isopropylidenephénol, 4,4'-isopropylidenebis(2-tert-butylphenol), 4-phenylphenol,

4,4'-cyclohexylidenediphenol,

4,4'-cyclohexylidenebis(2-methylphenol), novolak type phenol resin, etc.

[0063] When the leuco-pigment and the developer are added to the waterproof base or recording layer, it is necessary that the leuco-pigment and the developer are respectively separately ground and dispersed into 10 μm or less in a medium containing an adequate amount of a water-soluble resin using a grinder such as a ball mill.

[0064] For the combination of a photo acid-generating agent and a pH indicator, the photo acid-generating agents and the compounds capable of being discolored by an acid respectively enumerated for the subject matter of claim 1 can be used.

[0065] The base of the printing plate precursor in the subject matter of claim 1 can be any base that can have the recording layer formed on the surface and that has the flexibility and strength suitable for the printing plate installed in the planographic printing machine.

[0066] Typical examples of the base include metallic sheets of aluminum, copper and iron, plastic films such as polyester film and polypropylene film, coated paper, and rubber sheet. The base can also consist of two or more of the above-mentioned sheets and films.

[0067] The base can also be treated on the surface variously by means of electrochemical treatment, acid base treatment, corona discharge treatment or the like, for the purpose of improving the proofing property and adhesiveness.

[0068] The base can have a primer layer formed. The materials that can be used for the primer layer include epoxy resins, polyurethane resins, phenol resins, acrylic resins, alkyd resins, urea resin, benzoguanamine resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer,

polyvinyl butyral resin, ethylene-vinyl acetate based copolymers, polycarbonate resins, polyacrylonitrile-butadiene based copolymers, polyether resins, polyether sulfone resin, milk casein, gelatin, etc. Any one of these materials can be used, or two or more of them can also be used together. It is preferred that the thickness of the primer layer is 0.1 to 10 g/m².

[0069] The infrared laser used for imagewise exposure of the printing plate precursor in the subject matters of claims 1 through 3 should be 600 nm and more in the emitted light wavelength range. A preferred range is 750 nm and more. As the light source, a semiconductor laser, He-Ne laser, YAG laser, carbonic acid gas laser or the like can be used.

[0070] In the subject matter of claim 5, the printing plate precursor described in claim 2 is imagewise exposed with light having a wavelength close to the main peak of the absorption of the light-to-heat converting agent described in claim 1.

[0071] In the subject matter of claim 6, the printing plate produced according to the plate making method described as the subject matter of claim 4 or 5 is installed in a printing machine without preliminary liquid treatment, and dampening water and ink are supplied for printing. If the preliminary liquid treatment can be carried out, the image area and the non-image area can be made different in density since the liquid treatment can be used for forming relief or dyeing. However, in this invention, since no liquid treatment is carried out, the exposed area and the non-exposed area are made different in density during exposure.

[0072]

[Examples] Examples of this invention are described below. In the following examples, "parts" means "parts by weight."

[0073] Example 1

A coating solution 1 for a recording layer with the following composition was produced.

[0074]

Coating solution 1 for a recording layer

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Silica | 20 parts |
| 10% aqueous solution of Kuraray Poval PVA124 (molecular weight 30000, saponification degree 99%) | 100 parts |
| Stearic acid amide dispersion (solid content 30%, melting point 100°C, average particle size 1 μm) | 15 parts |
| (A-101 produced by K.K. Gifu Ceramic Seizojo (polyethylene wax aqueous dispersion, solid content 40%)) | 25 parts |
| Bisphenol A dispersion (solid content 30%, average particle size 1 μm) | 25 parts |
| Kayasorb CY-17 (cyanine coloring element) produced by Nippon Kayaku Co., Ltd.) | 3 parts |
| Crystal Violet Lactone dispersion (solid content 40%, average particle size 1 μm) | 5 parts |
| Sumirez Resin 613 produced by Sumitomo Chemical Co., Ltd. (melamine resin, solid content 80%) | 4 parts |
| Ammonium chloride aqueous solution (10%) | 0.7 part |
| Water | 103 parts |

A 100 μm thick polyethylene terephthalate base was coated with the above coating solution, naturally dried and treated at 70°C for 3 hours, to produce a planographic printing plate precursor 1. The thickness of the dried coating film (recording layer) was 3 g/m².

[0075] The planographic printing plate precursor 1 was wound as a recording medium around the drum of the apparatus described in Japanese Patent Application No. 8-36469 and was scan-exposed using a laser diode with an emission wavelength of 830 nm at an exposed surface power of 100 mW (illuminance 0.32 mW/cm²) at a recording

energy of 350 mJ/cm², to produce a printing plate sample 1. The printing plate sample 1 was different in color between the exposed area and the non-exposed area, allowing the exposed area to be clearly distinguished.

[0076] After completion of exposure, the printing plate sample 1 was installed in a printing machine (Daiya 1F-1 produced by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) without any further treatment, and coated paper, dampening water (etchant SG-51 produced by Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., concentration 1.5%) and ink (Hiplus M Red produced by Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.) were used for printing. More than 5000 clear prints could be obtained.

[0077] Example 2

A coating solution 2 for a recording layer with the following composition was produced.

[0078]

Coating solution 2 for a recording layer

Pes Resin A-613D (20%) produced by Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.

38 parts

Pes Resin A-215D (30%) produced by Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.

2.8 parts

Asahi Guard AG780 (20%) produced by Asahi Glass Co., Ltd.

2.5 parts

NK2612 produced by Nippon Kanko Shikiso K.K.

0.5 part

DPI-105 produced by Midori Kagaku Co., Ltd. (diphenyliodonium trifluorosulfonate)

0.5 part

Water

56 parts

A 100 μ m thick polyethylene terephthalate base was coated with the above coating solution, naturally dried and heated at 95°C for 3 minutes, to form a coating film (recording layer) of 2.5 g/m², for producing a planographic printing plate precursor 2.

[0079] The planographic printing plate precursor 2 was exposed as described for Example 1. As a result, the exposed area was light in color, allowing the exposed area and the non-exposed area to be clearly distinguished.

[0080] Example 3

A planographic printing plate precursor 3 was produced as described for Example 2, except that a coating solution 3 for a recording layer with the same composition as that of the coating solution of Example 2 but further containing 0.3 part of Crystal Violet was used. The planographic printing plate precursor was used for evaluation as described for Example 2. The intended effect of this invention could be obtained.

[0081] Example 4

A coating solution 4 for a recording layer with the following composition was produced.

[0082]

Coating solution 4 for a recording layer

10% aqueous solution of NL-05 produced by The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 100 parts

Sumirez Resin 5004 produced by Sumitomo Chemical Co., Ltd. 2.2 parts

Elastron BN-08 produced by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 5.7 parts

Kayasorb CY-17 produced by Nippon Kayaku Co., Ltd. 2.6 parts

DPI-105 produced by Midori Kagaku Co., Ltd. (diphenyliodonium trifluorosulfonate) 2.0 parts

Water 64 parts

A 100 μ m thick polyethylene terephthalate base was coated with the above coating solution, naturally dried and heat-treated at 80°C for 3 minutes, to form a coating film (recording layer) of 2 g/m²,

for producing a planographic printing plate precursor 4.

[0083] The planographic printing plate precursor 4 was exposed as described for Example 1. As a result, the exposed area was light in color, allowing the exposed area and the non-exposed area to be clearly distinguished.

[0084] The printing plate sample 4 produced like this was used for printing as described for Example 1, and as a result, more than 3000 clear prints could be obtained.

[0085] Example 5

A coating solution 5 for a recording layer with the same composition as that of the coating solution of Example 4 but further containing 1.0 part of Crystal Violet was used for evaluation as described for Example 4. The intended effect of this invention could be obtained.

[0086] Example 6

A coating solution 6 for a recording layer with the following composition was produced.

[0087]

Coating solution 6 for a recording layer

THPM-MPYS copolymer synthesized according to the method of Example 1 in JP7-186562A

0.35 g

Kayasorb CY-10 produced by Nippon Kayaku Co., Ltd.

0.0175 g

Tris-s-trichloromethyltriazine

0.035 g

Methyl Violet

0.0175 g

Methyl ethyl ketone

3.8 g

A 100 μm thick polyethylene terephthalate base was coated with the above coating solution and heat-treated at 80°C for 3 minutes, to produce a planographic printing plate precursor 6. The thickness of the dried coating film (recording layer) was 1.5 μm .

[0088] The planographic printing plate precursor 6 was exposed as

described for Example 1. As a result, the exposed area was light in color, allowing the exposed area and the non-exposed area to be clearly distinguished.

[0089] The printing plate sample 6 produced like this was used for printing as described for Example 1. As a result, more than 2000 clear prints could be obtained.

[0090] Example 7

Five point four grams of p-phenylenediamine, 10.9 g of pyromellitic anhydride and 174 g of dehydrated dimethylacetamide were added into a 500 ml flask, and the mixture was stirred in a nitrogen stream at room temperature for 18 hours, to obtain polymer solution A.

[0091] The polymer solution A was used to produce the following coating solution 7 for a recording layer.

[0092]

Coating solution 7 for a recording layer

| | |
|----------------------------------------------------|----------|
| Polymer solution A | 90 parts |
| Kayasorb CY-10 produced by Nippon Kayaku Co., Ltd. | 1 part |
| Tris-s-trichloromethyltriazine | 0.5 part |
| Ethyl Violet | 0.5 part |

A 100 μ m thick polyethylene terephthalate base was coated with the above coating solution and heat-treated at 50°C for 30 minutes, to produce a planographic printing plate precursor 7. The thickness of the dried coating film (recording layer) was 12 mg/m².

[0093] The planographic printing plate precursor 7 was exposed as described for Example 1. As a result, the exposed area was light in color, allowing the exposed area and the non-exposed area to be clearly distinguished.

[0094] The printing plate sample 7 produced like this was used for printing as described for Example 1. As a result, more than 2000 clear prints could be obtained.

[0095]

[Effect of the invention] This invention provides a technique for obtaining a planographic printing plate that can be imagewise exposed using an infrared laser and can have a visible image when exposed, without using the abrasion perforation involving the above-mentioned problems; and a printing method using said printing plate.

[Brief description of the drawings]

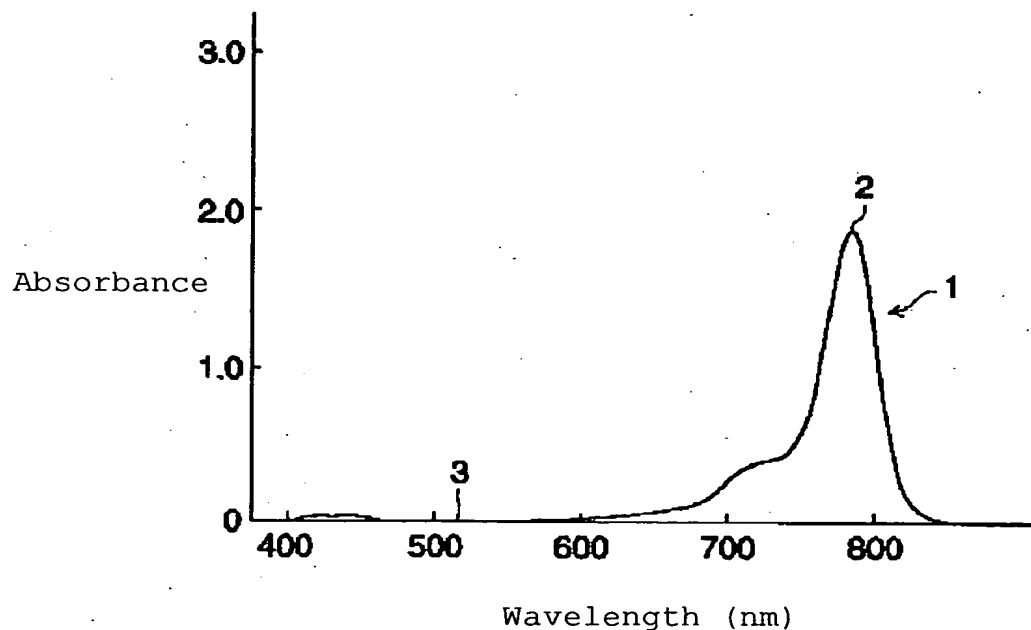
[Fig. 1] A graph showing the absorption spectrum of Kayasorb CY-40

[Fig. 2] A graph showing the absorption spectrum of Kayasorb CY-47

[Meanings of symbols]

- 1, 11 Curve of absorption spectrum
- 2, 12 Main peak
- 3, 13 Trough

[Fig. 1]



[Fig. 2]

